日本国特許庁「

PCT/JP03/06078

02.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年 6月 3日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-161119

[ST. 10/C]:

[JP2002-161119]

REC'D 2 2 AUG 2003

WIPO PCT

出 願 人
Applicant(s):

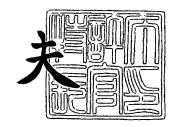
三洋化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 8月 7日





【書類名】

特許願

【整理番号】

P5656

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

CO1B 31/02

CO8J 9/28

B01J 20/26

【発明者】

【住所又は居所】

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株

式会社内

【氏名】

カン 士友

【発明者】

【住所又は居所】

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株

式会社内

【氏名】

荒木 史和

【特許出願人】

【識別番号】

000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代表者】

筧 哲男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

033031

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】ミセル含有有機ポリマー、有機ポリマー多孔体及び多孔炭素材料
【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折パターンにおいて、少なくとも一つのピークを有し、かつこのピークの回折角度(2θ)が次式(1)で表されることを特徴とするミセル含有有機ポリマー。

【数1】

$$2 \theta = 2 \sin^{-1} (\lambda / 2 d)$$
 (1)

(λは特性X線のK α1の波長 (nm)、dは格子面間隔を表し0.8 nm以上150 nm以下の範囲である。)

【請求項2】細孔直径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の 範囲内の直径に対応する細孔の合計細孔体積が、全細孔体積に基づいて50体積 %以上であることを特徴とする有機ポリマー多孔体。

【請求項3】 X線回折パターンにおいて、少なくとも一つのピークを有し、かつこのピークの回折角度($2~\theta$)が次式(1)で表される請求項2記載の有機ポリマー多孔体。

【数2】

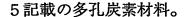
$$2 \theta = 2 \text{ s i n}^{-1} (\lambda / 2 d)$$
 (1)

(λは特性X線のKαlの波長(nm)、dは格子面間隔を表し0.8~150nmの範囲である。)

【請求項4】細孔直径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径が0.3 nm以上100 nm以下である請求項2又は3に記載の有機ポリマー多孔体。

【請求項5】細孔直径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の 範囲内の直径に対応する細孔の合計細孔体積が、全細孔体積に基づいて50体積 %以上であることを特徴とする多孔炭素材料。

【請求項6】X線回折パターンにおいて、少なくとも一つのピークを有し、かつこのピークの回折角度(2~ heta)が次式(1)で表されることを特徴とする請求項



【数3】

$$2\theta = 2 \sin^{-1} (\lambda/2 d) \tag{1}$$

 $(\lambda$ は特性 X 線の $K\alpha$ 1の波長 (nm) 、 d は格子面間隔を表し $0.8\sim 1.5$ 0.nm の範囲である。)

【請求項7】細孔直径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径が0.3 nm以上100 nm以下である請求項5又は6に記載の多孔炭素材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、ミセル含有ポリマー、有機ポリマー多孔体及び多孔炭素材料に関する。

[0002]

【従来の技術】

従来メソポーラス物質としては、シリカよりなる三次元構造体から構成され、
1.5~10nmの比較的均一な細孔を有するメソポーラス物質(特開平8-67578号公報)や、有機/無機複合高分子で均一な細孔を有するメソポーラス物質(特開2000-17102号公報)等が知られている。

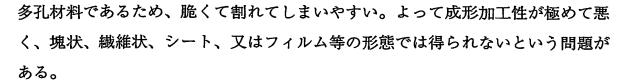
また、SBA-15と呼ばれるシリカ質のメソポーラス粉体を鋳型としてフルフリルアルコールを重合し焼結により炭素化した後、フッ化水素酸で鋳型であるメソポーラス粉体を溶解、除去する事により、鋳型のメソポーラス構造を転写した均一な細孔を持つ炭素材料が合成された(NATURE、vol 412、12 July 2002)。

なお、メソポーラスとは、「およそ $2\sim50$ n mの径の穴が開いた」という意味である。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記のメソポーラス粉体は、無機又は有機/無機ハイブリッド組成の



また、鋳型としてこのメソポーラス粉体を用いて得る炭素材料については、極めて小さい粒径の粉体しか得られず、塊状、繊維状、シート、又はフィルム等の形態とすることができないという問題がある。また、均一な細孔を有する炭素材料を得る際に鋳型であるメソポーラス粉体を除去する必要があり、その際に危険なフッ化水素酸を使用しなくてはならないという問題がある。

すなわち本発明の目的は、均一な細孔を有し、かつ成形性に優れた多孔体を提供することにあり、さらには塊状、繊維状、シート、又はフィルム等の様々な形態、かつ均一な細孔を有する多孔炭素材料を提供することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特定のミセル含有有機ポリマーを用いることにより上記目的を達成することを見いだし本発明に到達した。

すなわち、本発明は、X線回折パターンにおいて、少なくとも一つのピークを有し、かつこのピークの回折角度($2~\theta$)が次式(1)で表されることを特徴とするミセル含有有機ポリマーである。

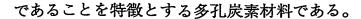
【数4】

$$2\theta = 2 \sin^{-1}(\lambda/2d) \tag{1}$$

(λは特性X線のKαlの波長(nm)、dは格子面間隔を表し0.8 nm以上150 nm以下の範囲である。)

$[0\ 0\ 0.5]$

また、本発明は、細孔直径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の範囲内の直径に対応する細孔の合計細孔体積が、全細孔体積に基づいて50体積%以上であることを特徴とする有機ポリマー多孔体である。また、本発明は、細孔直径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の範囲内の直径に対応する細孔の合計細孔体積が、全細孔体積に基づいて、50体積%以上



[0006]

【発明の実施の形態】

[0007]

X線回折パターンにおいて少なくとも一つのピークを有し、かつこのピークの回折角度($2~\theta$)が(1)式で表されるということは、格子面間隔(d)が 0. 8~n m以上 1~5~0~n m以下の間隔で規則的に配列した構造であることを示すものである。すなわち、このようなX線回折パターンを有する物質は、次の①~③のいずれかを満たすものとなる。

- ①ミセル直径又は細孔直径に均一性があり、ミセル又は細孔の形状が均一である。
- ②細孔又はミセルの形状が均一であり、ミセル又は細孔の配列構造に規則性がある。
- ③ミセル直径又は細孔直径に均一性があり、ミセル又は細孔の配列構造に規則性がある。

[0008]

また、格子面間隔(d)は、ミセル直径又は細孔直径と関係がある。空間群が 特定できる場合には、以下の手順でミセル直径を概算できる。

①空間群及び(d)の値から格子定数(r1)を求める。

- ②後述の方法でミセルを除いた多孔体の空間群と (d) から、格子定数 (r 2) を求める。
- ③後述の方法でミセルを除いた多孔体の細孔直径 (D) を求める。
- ④ミセル直径(R)を、式「(R)=(D)×(r1)/(r2)」から算出する。

空間群が特定できない場合は、ミセル直径又は細孔直径を特定できないが、ミセル直径又は細孔直径の指標として用いることができる。

[0009]

格子面間隔(d) (nm) は、0.8以上が好ましく、さらに好ましくは<math>1以上、特に好ましくは2以上であり、また150以下が好ましく、さらに好ましくは100以下、特に好ましくは50以下である。

格子面間隔(d)(nm)が0.8以下であると、ミセル直径又は細孔直径(nm)が0.3以下であることが特定又は示唆され、インクジェット受容層、電気二重層キャパシタ又は触媒担体等に使用する際に、細孔内にインク、イオン又は分子等が進入しにくくなる傾向があるために好ましいとはいえない。また150以上であるとミセル直径又は細孔直径(nm)が100以上であることが特定又は示唆され、インクジェット受容層、電気二重層キャパシタ又は触媒担体等に使用する際に、表面積の低下、吸着能の低下及び電気特性を低下等の観点から好ましいとはいえない。

[0 0 1 0]

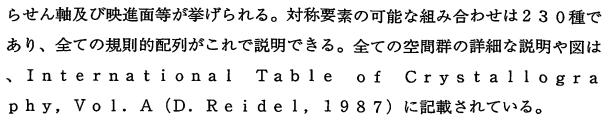
本発明のミセル含有有機ポリマーのミセルの形状としては、棒状、球状及び層 状等が挙げられる。

本発明のミセル含有有機ポリマーのミセルの配列は、規則性を有してもよいし 、無くてもよいが、規則性を有するのが好ましい。

ミセルの配列が規則性を有するとは、ミセルの配列構造が空間群で示される対 称性を有することを意味する。

空間群とは、対称要素の集合によってつくられる群をいう。

対称要素とは、原子、粒子、空孔、ミセル等を三次元で規則的に無限配列した 場合に生じる対称のことをいい、5種の回転軸、対称心、鏡面、回映軸、並進、



このような空間群としては、例えば、表1に示すもの等が挙げられる。

[0011]

【表1】

	空間群名	称	参考図
2-d he	xagonal	p 6 m m	図 1
cubic	Ia3d		図 2
cubic	Pm3n		図 3
3-d he	xagonal	P63/mmc	図 4

[0012]

図1は、ミセル若しくは細孔と有機ポリマーとが、又は細孔と炭素とが、空間群「2-d hexagonal p6mm」を形成している様子を模式的に表した斜視断面図である。この断面において、斜線部が有機ポリマー又は炭素を表し、白抜き部分が細孔又はミセルを表す。すなわち、有機ポリマー又は炭素中に、ミセル又は細孔が規則的に存在している。なお、図1は空間群の一単位を示したものであり、本発明のミセル含有有機ポリマー、有機ポリマー多孔体又は多孔炭素材料は、このような形状が連続しているのものである(他の図についても同じである)。

[0013]

図2は、ミセル若しくは細孔と有機ポリマーとが、又は細孔と炭素とが、空間群「cubic Ia3d」を形成している様子を模式的に表した斜視透過図である。有機ポリマー又は炭素中に、点線で表した円柱状の立体的に連なったミセル又は細孔が規則的に存在している。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

図3は、ミセル若しくは細孔と有機ポリマーとが、又は細孔と炭素とが、空間群「cubic Pm3n」を形成している様子を模式的に表した斜視断面図である。斜線部は、有機ポリマー又は炭素の断面であり、これが球状のミセル又は

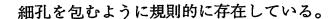


図4は、ミセル若しくは細孔と有機ポリマーとが、又は細孔と炭素とが、空間 群「3-d hexagonal P63/mmc」を形成している様子を模式 的に表した斜視断面図である。斜線部は、有機ポリマー又は炭素の断面であり、これが球状のミセル又は細孔を包むように規則的に存在している。

[0015]

本発明のミセル含有有機ポリマーは、ポリマーマトリックスを形成する有機ポリマー (B) 中で界面活性剤 (A) がミセルを形成した構造を有していればよく、X線回折パターンにおいて少なくとも一つのピークを有し、かつこのピークの回折角度 (2 θ) が (1) 式で表されているものであれば制限はない。

界面活性剤(A)としては特に限定するものではないが、公知のアニオン界面活性剤(A1)、カチオン界面活性剤(A2)、ノニオン界面活性剤(A3)及び両性界面活性剤(A4)が使用できる。

[0016]

アニオン界面活性剤(A1)としては、カルボン酸及びその塩(A1a)、硫酸エステル及びその塩(A1b)、カルボキシメチル化物及びその塩(A1c)、スルホン酸及びその塩(A1d)並びにリン酸エステル及びその塩(A1e)等が使用できる。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

カルボン酸及びその塩(A1a)としては、炭素数8~22の飽和若しくは不 飽和の脂肪酸、天然由来の高級脂肪酸、炭素数8~22の芳香族カルボン酸及び これらの塩等が使用できる。

飽和脂肪酸としては、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パル ミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸及びベヘン酸等が挙げられる。

不飽和脂肪酸としては、例えば、オレイン酸、リノール酸及びリシノール酸等 が挙げられる。

天然由来の高級脂肪酸としては、例えば、ヤシ油、パーム核油、米ぬか油、落 花生油、鯨油又は牛脂等をケン化して得られる脂肪酸が挙げられる。

芳香族カルボン酸としては、例えば、4-メチルサリチル酸等が挙げられる。



また、これらの塩としては、上記のカルボン酸からなるアニオンと以下のカチオンとを組合せてなる塩が使用できる。

その塩を形成するカチオンとしては、アルカリ金属イオン及びアンモニウムイオン等が使用できる。

[0019]

アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン及 びカリウムイオン等が挙げられる。

アンモニウムイオンとしては、例えば、NH4+、アルカノールアミンからなるアンモニウムイオン、第1級アミンからなるアンモニウムイオン、第2級アミンからなるアンモニウムイオン及び第4級アンモニウムイオンが使用できる。

[0020]

アルカノールアミンとしては、炭素数2~4のヒドロキシアルキル基を有する モノ、ジ、トリーアルカノールアミン等が使用でき、例えば、プロパノールアミン及びプタノールアミン等が挙げられる。

第1級アミンとしては、炭素数 $1\sim12$ のアルキル基を有する第1級アミン等が使用でき、例えば、メチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン及びドデシルアミン等が挙げられる。

第2級アミンとしては、炭素数 $1\sim12$ のアルキル基を有する第2級アミン等が使用でき、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルオクチルアミン及びエチルドデシルアミン等が挙げられる。

[0021]

第3級アミンとしては、炭素数 $1\sim12$ のアルキル基を有する第3級アミン等が使用でき、例えば、トリエチルアミン、トリプチルアミン及びジメチルドデシルアミン等が挙げられる。

第4級アンモニウムイオンとしては、炭素数1~12のアルキル基を有する第 4級アンモニウムイオン等が使用でき、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、トリエチルブチルアンモニウムイオ ン及びトリメチルドデシルアンモニウムイオン等が挙げられる。

カルボン酸及びその塩(Ala)として、これらのカルボン酸及びその塩の1種又は2種以上の混合物が使用できる。

[0022]

硫酸エステル及びその塩(Alb)としては、高級アルコール硫酸エステル、 高級アルキルエーテル硫酸エステル、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化 オレフィン及びこれらの塩等が使用できる。

これらの塩としては、硫酸エステルからなるアニオンと(Ala)で例示した カチオンとを組合せてなる塩が使用できる。

[0023]

高級アルコール硫酸エステルとしては、脂肪族アルコール(炭素数8~22)の硫酸モノエステル等が使用でき、例えば、オクチルアルコール硫酸モノエステル、デシルアルコール硫酸モノエステル、ラウリルアルコール硫酸モノエステル、ステアリルアルコール硫酸モノエステル、チーグラー触媒を用いて合成されたアルコール(例えば、ALFOL1214:CONDEA社製)の硫酸モノエステル、及びオキソ法で合成されたアルコール(例えば、ドバノール23,25,45:三菱化学(株)製、トリデカノール:協和発酵(株)製、オキソコール1213,1215,1415:日産化学(株)製、ダイヤドール115ーL,115H,135:三菱化学(株)製)の硫酸モノエステル等が挙げられる。

[0024]

高級アルキルエーテル硫酸エステルとしては、アルコール(炭素数8~22) アルキレンオキサイド(炭素数2~4、付加モル数2~20)付加物の硫酸モノエステル等が使用できる。

アルキレンオキシド(以下AOと略す)としては、炭素数2~4のアルキレンオキサイド等が使用でき、例えば、エチレンオキサイド(以下、EOと略す)、プロピレンオキサイド(以下POと略す)、ブチレンオキサイド及びテトラハイドロフラン等が挙げられる。

これらのうち、EO及びPOが好ましく、さらに好ましくはEO、並びにEO とPOとを併用(ランダム及び/又はブロック)することである。



高級アルキルエーテル硫酸エステルとしては、例えば、ラウリルアルコールEO2モル付加物硫酸モノエステル、オクチルアルコールEO3モル付加物硫酸モノエステル、及びオレイルアルコールEO10モル付加物等が挙げられる。

[0026]

硫酸化油としては、炭素数8~22のカルボン酸残基を有する天然油脂の硫酸化油等が使用でき、例えば、ヒマシ油、落花生油、オリーブ油、ナタネ油、牛脂又は羊脂等の天然油脂の硫酸化油が挙げられる。

[0027]

硫酸化脂肪酸エステルとしては、不飽和脂肪酸エステル(炭素数8~30)の 硫酸化物等が使用でき、例えば、オレイン酸ブチルの硫酸化物、リシノレイン酸 ブチルの硫酸化物及びリノール酸ブチルの硫酸化物等が挙げられる。

[0028]

硫酸化オレフィンとしては、オレフィン(炭素数8~22)の硫酸化物等が使用でき、例えば、オクテン、ドデセン又はオクタデセン等の硫酸化物(例えば、ティーポール、シェル社製)が挙げられる。

[0029]

カルボキシメチル化物及びその塩(A1c)としては、脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物、脂肪族アルコールAO付加物のカルボキシメチル化物及びこれらの塩等が使用できる。

これらの塩としては、カルボキシメチル化物からなるアニオンと(Ala)で 例示したカチオンとを組合せてなる塩が使用できる。

[0030]

脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物としては、脂肪族アルコール(炭素数8~22)のカルボキシメチル化物等が使用でき、例えば、オクチルアルコールカルボキシメチル化物、デシルアルコールカルボキシメチル化物、ラウリルアルコールカルボキシメチル化物、炭素数12~14のアルコール混合物(ドバノール23等:三菱化学(株)製)のカルボキシメチル化物及びトリデカノールカルボキシメチル化物等が挙げられる。

[0031]

脂肪族アルコールAO付加物のカルボキシメチル化物としては、脂肪族アルコール(炭素数8~22)のAO(付加モル数2~20)付加物のカルボキシメチル化物等が使用でき、例えば、オクチルアルコールEO3モル付加物のカルボキシメチル化物、ラウリルアルコールEO4モル付加物のカルボキシメチル化物、炭素数12~14のアルコール混合物(ドバノール23等:三菱化学(株)製)のEO3モル付加物のカルボキシメチル化物及びトリデカノールEO5モル付加物のカルボキシメチル化物等が挙げられる。

[0032]

スルホン酸及びその塩(A 1 d)としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、スルホ脂肪酸ジエステル、 $\alpha -$ オレフィンスルホン酸、イゲポンT型スルホン酸及びこれらの塩等が使用できる。

これらの塩としては、スルホン酸からなるアニオンと(Ala)で例示したカチオンとを組合せてなる塩が使用できる。

[0033]

アルキルベンゼンスルホン酸としては、炭素数8~22のアルキル基を有する アルキルベンゼンスルホン酸等が使用でき、例えば、オクチルベンゼンスルホン 酸、ドデシルベンゼンスルホン酸及びオクタデシルベンゼンスルホン酸等が挙げ られる。

[0034]

アルキルナフタレンスルホン酸としては、炭素数8~22のアルキル基を有するアルキルナフタレンスルホン酸等が使用でき、オクチルナフタレンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸等が挙げられる。

[0035]

スルホ脂肪酸ジエステルとしては、炭素数8~22のアルキル基を有するスルホ脂肪酸ジアルキルエステル等が使用でき、例えば、スルホコハク酸ジー2ーエチルヘキシルエステル及びスルホコハク酸ジオクタデシルエステル等が挙げられる。

[0036]

 α ーオレフィンスルホン酸としては、炭素数 8 ~ 2 2 の α ーオレフィンに無水 硫酸を反応させて得られるスルホン酸等が使用でき、例えば、M. P. 189 (Du Pont 社製) 及びWorolate (Bayer社製) 等が挙げられる。

[0037]

イゲポンT型スルホン酸としては、炭素数8~22の脂肪酸とN-メチルタウリンとを反応させて得られるスルホン酸であり、例えば、Ceramide (Carlstadt Chem.Co.製)、Igepon T (I. G.社製)及びAlipon CT (I. G.社製)等が挙げられる。

[0038]

リン酸エステル及びその塩(Ale)としては、高級アルコールリン酸エステル、高級アルコールAO付加物リン酸エステル及びこれらの塩等が使用できる。 これらの塩としては、リン酸エステルからなるアニオンと(Ala)で例示したカチオンとを組合せてなる塩が使用できる。

[0039]

高級アルコールリン酸エステルとしては、アルコール(炭素数8~22)のリン酸モノ又はジエステル等が使用でき、例えば、ラウリルアルコールリン酸モノエステル、ラウリルアルコールリン酸ジエステル、オレイルアルコールリン酸モノエステル及びオレイルアルコールリン酸ジエステル等が挙げられる。

[0040]

高級アルコールAO付加物リン酸エステルとしては、アルコール(炭素数8~22)AO(付加モル数2~20)付加物のリン酸モノー又はジーエステル等が使用でき、例えば、ラウリルアルコールEO10モル付加物リン酸モノエステル、ラウリルアルコールEO10モル付加物リン酸ジエステル及びオレイルアルコールEO5モル付加物リン酸モノエステル等が挙げられる。

[0041]

カチオン界面活性剤(A2)としては、第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤(A2a)及びアミン塩型カチオン界面活性剤(A2b)等が使用できる

第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤(A2a)としては、テトラアルキルアンモニウムカチオン、ベンジル基とアルキル基とを有するアンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン又はポリオキシアルキレン基とアルキル基とを有するアンモニウムカチオンからなる第4級アンモニウム塩等が使用できる。これらの第4級アンモニウム塩を構成するアニオンとしては、水酸イオン、ハロゲンイオン(例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン及び沃素イオン)、硝酸イオン、亜硝酸イオン、メトサルフェートイオン及び炭素数1~8のカルボキシルアニオン(例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘサキサン酸、乳酸、りんご酸又はグルコン酸等から誘導されるアニオン)等が使用できる。

[0042]

テトラアルキルアンモニウムカチオンとしては、アルキル基(炭素数8~22)を有するアンモニウムカチオン等が使用でき、これらからなるアンモニウム塩としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、ステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェート及びラウリルアミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェート等が挙げられる。

[0043]

ベンジル基とアルキル基とを有するアンモニウムカチオンとしては、ベンジル基と炭素数8~22のアルキル基とを有するアンモニウムカチオン等が使用でき、これらからなるアンモニウム塩としては、例えば、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(塩化ベンザルコニウム)及びオクチルジメチルベンジルアンモニウムメトサルフェート等が挙げられる。

[0044]

ピリジニウムカチオンとしては、アルキル基(炭素数8~22)を有するピリジニウムカチオン等が使用でき、これらからなるアンモニウム塩としては、例えば、セチルピリジニウムクロライド、オレイルピリジニウムクロライド及びラウリルピリジニウムメトサルフェート等が挙げられる。

[0045]

ポリオキシアルキレン基とアルキル基とを有するアンモニウムカチオンとしては、ポリオキシアルキレン基(アルキレン基の炭素数2~4)(分子量:120~1200)と炭素数1~22のアルキル基とを有するアンモニウムカチオン等が使用でき、これらからなるアンモニウム塩としては、例えば、ポリオキシエチレン(分子量:120~1,200)トリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレン(分子量:120~1,200)ラウリルジメチルアンモニウムクロライド及びポリオキシエチレン(分子量:120~1,200)ラウリルジメチルアンモニウムメトサルフェート等が挙げられる。

[0046]

第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤(A2a)は、第3級アミンと4級化剤(メチルクロライド、メチルブロマイド、エチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸、ジアゾメタン等のアルキル化剤;EO、PO等の炭素数2~4のAO;ジメチル炭酸等のジアルキル炭酸)との反応で得ることができる。

[0047]

アミン塩型カチオン界面活性剤(A 2 b)としては、第1級アミン塩、第2級アミン塩及び第3級アミン塩等が使用できる。これらのアミン塩を構成するアニオンとしては、水酸イオン、ハロゲンイオン(例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン)、硝酸イオン、亜硝酸イオン、メトサルフェートイオン及び炭素数1~8のカルボキシルアニオン(例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、2ーエチルへサキサン酸、乳酸、りんご酸又はグルコン酸等から誘導されるアニオン)等が使用できる。

[0048]

第1級アミン塩としては、アルキル基(炭素数8~22)を有する第1級高級アミン塩等が使用でき、例えば、ラウリルアミンクロライド、ステアリルアミンブロマイド、セチルアミンメトサルフェート、硬化牛脂アミンクロライド及びロジンアミンアセテート等が挙げられる。

[0049]

第2級アミン塩としては、アルキル基(炭素数8~22)を有する第2級高級アミン塩等が使用でき、例えば、ラウリルメチルアミンクロライド、ステアリルエチルアミンブロマイド、ジラウリルアミンメトサルフェート、ラウリルプロピルアミンアセテート、ジオクチルアミンクロライド及びオクタデシルエチルアミンハイドロオキサイド等が挙げられる。

[0050]

第3級アミン塩としては、アルキル基(炭素数8~22)を有する第3級アミン塩等が使用でき、例えば、ラウリルジエチルアミンクロライド、ラウリルエチルメチルアミンブロマイド及びオクタデシルジエチルアミンメトサルフェート等が挙げられる。

[0051]

アミン塩型カチオン界面活性剤(A 2 b)は、第1~3級アミンを無機酸(塩化水素酸、臭化水素酸、沃化水素酸等のハロゲン化水素酸;硝酸、亜硝酸、硫酸、リン酸等)又は有機酸(酢酸、ギ酸、蓚酸等のモノカルボン酸;乳酸、りんご酸、グルコン酸等のヒドロキシカルボン酸;アジピン酸、シュウ酸、コハク酸等のジカルボン酸;三酢酸グリセロール、三酪酸グリセロール等のポリカルボン酸;リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のアルキル燐酸;メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、エタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸等)で中和することにより得ることができる。

[0052]

ノニオン界面活性剤(A3)としては、AO付加型非イオン界面活性剤(A3 a)及び多価アルコール型非イオン界面活性剤(A3b)等が使用できる。

AO付加型非イオン界面活性剤(A3a)としては、高級アルコールAO付加物、カルボン酸AO付加物、多価アルコールAO付加物、多価アルコールカルボン酸エステルAO付加物、多価アルコールアルキルエーテルAO付加物、アルキルフェノールAO付加物、高級アルキルアミンAO付加物及びカルボン酸アミドAO付加物等が使用できる。

[0053]

高級アルコールAO付加物としては、飽和若しくは不飽和の脂肪族アルコール

(炭素数8~22、第一級又は第二級アルコールを含む)のAO付加物等が使用できる。

飽和脂肪族アルコールとしては、例えば、2-エチルヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、オクタデシルアルコール及びn-パラフィンの酸化により得られる第二級アルコール(例えば、油化学第21巻第5号第223~242頁、1972)等が挙げられる。

[0054]

不飽和アルコールとしては、例えば、オレイルアルコール、リノールアルコール、オプツシルアルコール、ラウロレルアルコール、フィゼテルアルコール、ミリストレンアルコール、パルミトレンアルコール、バクセルアルコール、ガドレルアルコール、セトレルアルコール及びペトロセルアルコール等が挙げられる。

[0055]

AOとしては、上記と同じものが好ましい。

AOの付加個数は、活性水素1個あたり、3以上が好ましく、さらに好ましくは5以上、特に好ましくは10以上であり、また100以下が好ましく、さらに好ましくは70以下、特に好ましくは50以下である。AOのうち、EOの量は、AOの全重量に基づいて、50~100重量%であることが好ましい。

[0056]

高級アルコールAO付加物としては、例えば、オクチルアルコールEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、ラウリルアルコールEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、ステアリルアルコールEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、オレイルアルコールEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、及びラウリルアルコールEO(付加モル数 $10\sim50$ モル)PO(付加モル数 $10\sim50$ モル)プロック付加物等が挙げられる。

[0057]

カルボン酸AO付加物としては、飽和若しくは不飽和のカルボン酸(炭素数8~22)のAO付加物等が使用できる。

飽和若しくは不飽和のカルボン酸としては、(A 1 a)で例示したもの等が使用できる。AO、その付加個数及びEOの量の好ましい範囲は上記と同様である

[0058]

カルボン酸AO付加物としては、例えば、ステアリン酸EO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、ラウリン酸EO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、オレイン酸EO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、ポリエチレングリコール(重合度 $10\sim50$)のラウリン酸ジエステル、ポリエチレングリコール(重合度 $10\sim50$)のオレイン酸ジエステル及びポリエチレングリコール(重合度 $10\sim50$)のステアリン酸ジエステル等が挙げられる。

[0059]

多価アルコールAO付加物としては、多価アルコール($2\sim8$ 価、炭素数 $2\sim2$)のAO付加物(付加モル数 $10\sim50$)等が使用できる。

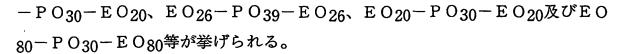
多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、テトラグリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ネオペンチルアルコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトール、ショ糖及びブドウ糖等が使用できる。

また、AOの好ましい範囲は、上記と同様である。AOの付加個数は、活性水素 1 個あたり、20以上が好ましく、さらに好ましくは 25以上、特に好ましくは 30以上であり、また 320以下が好ましく、さらに好ましくは 300以下、特に好ましくは 280以下である。AOのうち、EOの量は、AOの全重量に基づいて、 $10\sim70$ 重量%であることが好ましい。

[0060]

多価アルコールAO付加物としては、例えば、エチレングリコール又はプロピレングリコールのAOブロック付加物等が用いられる。

プロピレングリコールEOブロック付加物としては、EOx-РОy-ЕОx で表される化合物(x は通常 $5\sim1$ 1 0 の整数、好ましくは 1 $0\sim1$ 0 の整数、 y は通常 $5\sim1$ 0 0 の整数、 好ましくは 1 $0\sim9$ 0 の整数である。)等が用いられ、例えば、EО5-РО70-ЕО5、ЕО106-РО70-ЕО106、ЕО100-РО1000、ЕО100-РО1000、ЕО100-РО1000、ЕО100-РО1000、ЕО100-РО1000、ЕО100-РО1000 ЕО1000 ЕО10



[0061]

エチレングリコールPOプロック付加物としては、POx-EOy-POxで表される化合物(xは通常 $5\sim1$ 1 0 の整数、好ましくは 1 $0\sim1$ 0 の整数、 y は通常 $5\sim1$ 0 0 の整数、好ましくは 1 $0\sim9$ 0 の整数である。)等が用いられ、例えば、PO $_{19}$ -EO $_{33}$ -PO $_{19}$ 、PO $_{30}$ -EO $_{50}$ -PO $_{30}$ 及び PO $_{25}$ -E O $_{80}$ -PO $_{25}$ 等が挙げられる。

[0062]

多価アルコールカルボン酸エステルAO付加物としては、多価アルコール(2 \sim 8価、炭素数 $2\sim$ 22)とカルボン酸とのエステルのAO付加物(付加モル数 $10\sim$ 50)等が使用できる。

多価アルコール及びカルボン酸としては、上記と同様のものが使用できる。また、AO、AOの付加個数及びEOの量の好ましい範囲は高級アルコールAO付加物の場合と同様である。

[0063]

多価アルコールカルボン酸エステルAO付加物としては、例えば、ソルビタンモノラウリン酸エステルEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、ソルビタントリオレイン酸エステルEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、グリセリンモノオレイン酸エステルEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、トリメチロールプロパンモノステアレートEO(付加モル数 $10\sim50$ モル)PO(付加モル数 $10\sim50$ モル)ランダム付加物、ソルビタンモノステアレートEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)及びソルビタンジステアレートEO(付加モル数 $10\sim50$ モル)及びソルビタンジラウレートEO(付加モル数 $10\sim50$ モル)PO(付加モル数 $10\sim50$

[0064]

多価アルコールアルキルエーテルAO付加物としては、多価アルコール(炭素数2~22)アルキル(炭素数2~22)エーテルのAO付加物等が使用でき、 多価アルコールとアルキル化剤との反応で得られる多価アルコールアルキルエー テルにAOを付加することにより得ることができる。

[0065]

多価アルコールとしては、上記と同じものが使用でき、アルキル化剤としては、メチルクロライド、エチルプロマイド、ブチルブロマイド、デシルクロライド、オクタデシルブロマイド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等が使用できる。また、AO、AOの付加個数及びEOの量の好ましい範囲は高級アルコールAO付加物の場合と同様である。

[0066]

多価アルコールアルキルエーテルAO付加物としては、例えば、ソルビタンモノステアリルエーテルEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、メチルグリコシドEO(付加モル数 $10\sim50$ モル) PO(付加モル数 $10\sim50$ モル)ランダム付加物、ラウリルグリコシドEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)及びステアリルグリコシドEO(付加モル数 $10\sim50$ モル) PO(付加モル数 $10\sim50$ モル)ランダム付加物等が挙げられる。

[0067]

アルキルフェノールAO付加物としては、アルキルフェノール又はビスフェノールのAO付加物等が使用できる。

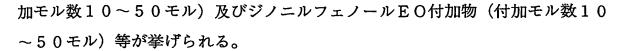
アルキルフェノールとしては、炭素数8~22のアルキル基を有するモノー若 しくはジーアルキルフェノール等が使用でき、例えば、オクチルフェノール、ノ ニルフェノール、ジノニルフェノール及びデシルフェノール等が挙げられる。

ビスフェノールとしては、ビスフェノールA、ビスフェノールS及びビスフェ ノールF等が挙げられる。

AO、AOの付加個数及びEOの量の好ましい範囲は高級アルコールAO付加物の場合と同様である。

[0068]

アルキルフェノールAO付加物としては、例えば、ノニルフェノールEO付加物 (付加モル数 $10\sim50$ モル)、ノニルフェノールEO (付加モル数 $10\sim50$ モル) PO (付加モル数 $10\sim50$ モル) ブロック付加物、オクチルフェノールEO付加物 (付加モル数 $10\sim50$ モル)、ビスフェノールAEO付加物 (付



[0069]

高級アルキルアミンAO付加物としては、炭素数8~24のアルキル基を有するアルキルアミンのAO付加物等が使用できる。

アルキルアミンとしては、モノー若しくはジーアルキル(炭素数8~24)アミン等が使用でき、例えば、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、エイコシルアミン、ジラウリルアミン及びジステアリルアミン等が使用できる。AO、AOの付加個数及びEOの量の好ましい範囲は高級アルコールAO付加物の場合と同様である。

[0070]

高級アルキルアミンAO付加物としては、ラウリルアミンEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)及びステアリルアミンEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)等が挙げられる。

[0071]

カルボン酸アミドAO付加物としては、アルカノールアミンとカルボン酸との アルカノールアミドのAO付加物等が使用できる。

アルカノールアミンとしては、炭素数2~4のヒドロキシアルキル基を有する アミン等が使用でき、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及び モノイソプロパノールアミン等が挙げられる。

カルボン酸としては、(Ala)で例示したものが使用できる。AO、AOの付加個数及びEOの量の好ましい範囲は高級アルコールAO付加物の場合と同様である。

[0072]

カルボン酸アミドAO付加物としては、ヒドロキシエチルラウリン酸アミドのEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)、ヒドロキシプロピルオレイン酸アミドのEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)及びジヒドロキシエチルラウリン酸アミドのEO付加物(付加モル数 $10\sim50$ モル)等が挙げられる。

[0073]

多価アルコール型非イオン界面活性剤(A3b)としては、多価アルコールカルボン酸エステル及び多価アルコールアルキルエーテル等が使用できる。

多価アルコールカルボン酸エステルとしては、炭素数2~22の多価アルコールと炭素数8~220カルボン酸とのエステル等が使用できる。

多価アルコールとしては、上記で例示したものが使用でき、カルボン酸としては、(A1a)で例示したもの等が使用できる。

多価アルコールカルボン酸エステルとしては、例えば、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノオレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジオレート及びショ糖モノステアレート等が挙げられる。

[0074]

多価アルコールアルキルエーテルとしては、多価アルコール(炭素数 $2 \sim 2 \ 2$)のアルキル(炭素数 $2 \sim 2 \ 2$)エーテル等が使用でき、多価アルコールとアルキル化剤との反応で得ることができる。

多価アルコールとしては、上記と同じものが使用でき、アルキル化剤としては、メチルクロライド、エチルブロマイド、ブチルブロマイド、デシルクロライド、オクタデシルブロマイド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド及びジメチルカーボネート等が使用できる。

[0075]

多価アルコールアルキルエーテルとしては、ペンタエリスリトールモノブチルエーテル、ペンタエリスリトールモノラウリルエーテル、ソルビタンモノメチルエーテル、ソルビタンモノステアリルエーテル、メチルグリコシド及びラウリルグリコシド等が挙げられる。

[0076]

両性界面活性剤(A4)としては、アミノ酸型両性界面活性剤(A4a)、ベタイン型両性界面活性剤(A4b)及びイミダゾリン型両性界面活性剤(A4c)等が使用できる。

アミノ酸型両性界面活性剤(A4a)としては、分子内にアミノ基とカルボキシル基を持っている両性界面活性剤で、例えば、下記一般式で示される化合物等

が挙げられる。

[0077]

【化1】

[R-NH-(CH₂)n-COO]mM

[0078]

式中、Rは炭素数 $8\sim22$ のアルキル基を、nは1又は2を、mは1又は2を 示す。Mは、m=1のとき、一価のカチオン((A1 a)で例示した一価のカチオン等)を、m=2のとき、二価のカチオン(カルシウムイオン、マグネシウムイオン等)を示す。

[0079]

アミノ酸型両性界面活性剤(A4a)としては、アルキルアミノプロピオン酸型両性界面活性剤(ステアリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸カリウム等)及びアルキルアミノ酢酸型両性界面活性剤(ラウリルアミノ酢酸ナトリウム、ステアリルアミノ酢酸アンモニウム等)等が挙げられる

[0080]

ベタイン型両性界面活性剤(A 4 b)としては、分子内に第4級アンモニウム 塩型のカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分とを持っている両性界面活性 剤であり、例えば、下記一般式で示される化合物が挙げられる。

[0081]

【化2】

[0082]

式中、 Z_1 は炭素数 $8\sim 2$ 2のアルキル基又は炭素数 $8\sim 2$ 2のアルキルカルボキシル基を、 Z_2 は水素原子、炭素数 $1\sim 2$ 2のアルキル基又は炭素数 $1\sim 2$

2のヒドロキシアルキル基を示す。

[0083]

ベタイン型両性界面活性剤(A4b)としては、アルキルジメチルベタイン(ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン等)、アミドベタイン(ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン等)及びアルキルジヒドロキシアルキルベタイン(ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等)等が挙げられる。

[0084]

イミダゾリン型両性界面活性剤(A4c)としては、例えば、2-ウンデシル -N-カルボキシメチルーN-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン及び 2-ヘプタデセニルーヒドロキシエチルイミダゾリン等が挙げられる。

[0085]

これらの(A)のうち、(A2)が好ましく、さらに好ましくは(A2a)、 特に好ましくはテトラアルキルアンモニウムカチオンからなる第4級アンモニウム塩及びベンジル基とアルキル基からなる第4級アンモニウム塩である。

(A) は市販されている商品をそのまま使用でき、また公知の方法で製造した ものを使用してもよい。また、2種以上の混合物を使用してもよい。

[0086]

(A)の使用量(重量部)は、(B)100重量部に対して、0.5以上が好ましく、さらに好ましくは10以上、特に好ましくは30以上、最も好ましくは50以上であり、また200以下が好ましく、さらに好ましくは150以下、特に好ましくは120以下、最も好ましくは100以下である。

[0087]

ミセルの形状及びミセル配列の空間群は、主に界面活性剤(A)の組成や分子 形状により制御され、この他、界面活性剤の量、温度、媒体の種類等によっても ミセルの形状制御に影響を受ける。

界面活性剤(A)の親水性基の大きさと疎水性基の大きさとのバランスによってミセルの形状を制御することができる。詳細な内容については、文献(超分子科学、東京科学同人、1998)に記載されている。

例えば、水系では、一般的に疎水基が占める体積が疎水基の長さに対して大きくなるにつれて、球状ミセルから棒状ミセルへ、棒状ミセルから層状ミセルへと変化する(例えば、界面活性剤の形状を三角錐と考え、底面部分を親水基とすると、三角錐の体積が疎水基が占める体積、その高さが疎水基の長さとなる。そして、体積の同じ三角錐を考えた場合に、三角錐の高さが短いと底面積の大きい三角錐になり、これを並べれば容易に球状になると考える。一方、三角錐の高さが長いと底面積の小さい三角錐となり、球状ミセルを形成しにくくなると考える。)。

[0088]

また、ミセルの形状によって、形成しうる空間群が決定される。

球状ミセルを形成しうる界面活性剤を用いた場合にとりうる空間群としては、 例えば、3-d hexagonal P63/mmc、cubic Pm3n 等が挙げられる

また、棒状ミセルを形成する界面活性剤を用いた場合にとりうる空間群としては例えば、2-d hexagonal p6mm、cubic Ia3d等が挙げられる。

層状ミセルを形成する界面活性剤を用いた場合にとりうる空間群としては、例えばLamella L1等が挙げられる。

[0089]

ポリマーマトリックスを形成する有機ポリマー(B)としては、特に限定する ものではないが、公知の熱可塑性樹脂(B1)、熱硬化性樹脂(B2)及びこれ らの混合物等が使用できる。

熱可塑性樹脂 (B1) としては、ビニル樹脂 (B1-1)、ポリエステル (B1-2)、ポリアミド (B1-3)、ポリウレタン (B1-4) 及びポリカーボネート (B1-5) 等が挙げられる。

[0090]

ビニル樹脂 (B1-1) は、ビニルモノマー (b1) を重合して得ることができる。ビニルモノマー (b1) としては、ビニル炭化水素 (b1-1)、エポキシ基含有ビニルモノマー (b1-2)、ビニルエステル (b1-3)、ビニルエ

ーテル (b1-4)、ビニルケトン (b1-5)、アルキル (メタ) アクリレート (b1-6)、ポリオキシアルキレン基を有するビニルモノマー (b1-7)、カルボキシル基含有ビニルモノマー (b1-8)、スルホ基含有ビニルモノマー (b1-9)、ホスホノ基含有ビニルモノマー (b1-10)、ヒドロキシル基含有ビニルモノマー (b1-11)、窒素含有ビニルモノマー (b1-12)、ハロゲン元素含有ビニルモノマー (b1-13)及びその他のビニルモノマー (b1-14)が用いられる。

[0091]

ビニル炭化水素(b 1-1)としては、脂肪族ビニル炭化水素(b 1-1 a)、脂環式ビニル炭化水素(b 1-1 b)及び芳香族ビニル炭化水素(b 1-1 c)等が用いられる。

脂肪族ビニル炭化水素(b1-1a)としては、炭素数 $2\sim50$ (好ましくは $2\sim22$)のオレフィン等が使用でき、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、ブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン及びオクタデセン等が挙げられる。

[0092]

脂環式ビニル炭化水素(b1-1b)としては、炭素数 $2\sim50$ (好ましくは $5\sim22$)の脂環式ビニル炭化水素等が使用でき、例えば、シクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビニルシクロヘキセン及びエチリデンビシクロヘプテン等が挙げられる。

[0093]



エポキシ基含有ビニルモノマー(b 1-2)としては、エポキシ基とビニル基とを含有する炭化水素(炭素数 $6\sim5$ 0(好ましくは $6\sim2$ 0))等が使用でき、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0095]

ビニルエステル(b1-3)としては、ビニル基とエステル結合とを含有する 炭化水素(炭素数 $4\sim50$ (好ましくは $6\sim20$))等が使用でき、例えば、酢 酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルフタ レート、ジアリルアジペート、イソプロペニルアセテート、ビニルメタクリレー ト、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、ジアルキルフマレート(2個のアルキル基は、炭素数 $2\sim8$ の、直鎖、分枝鎖もしくは環状の基である) 及びジアルキルマレエート(2個のアルキル基は、炭素数 $2\sim8$ の、直鎖、分枝 鎖若しくは環状の基である)等が挙げられる。

[0096]

ビニルエーテル(b1-4)としては、炭素数3~50(好ましくは6~20)のエーテル結合を有するビニル基含有炭化水素等が使用でき、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルへキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル2-ブトキシエチルエーテル、3,4-ジヒドロ1,2-ピラン、2-ブトキシー2'ービニロキシジエチルエーテル、ビニル2-エチルメルカプトエチルエーテル、ポリ(メタ)アリロキシアルカン [ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン等] 等が挙げられる。

[0097]

ビニルケトン (b 1-5) としては、炭素数 6-50 のビニルケトン等が使用でき、例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン及びビニルフェニルケトン等が挙げられる。

[0098]

アルキル (メタ) アクリレート (b1-6) としては、炭素数1~50 (好ましくは1~20) のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート等が使用でき、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2ーエチルヘキシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、ヘプタデシル (メタ) アクリレート、エイコシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート及びフェニル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0099]

ポリオキシアルキレン基を有するビニルモノマー(b1-7)としては、Mw100~10,000(好ましくは300~5,000)のポリオキシアルキレン基を有する(x9)アクリレート等が使用でき、例えば、ポリエチレングリコール(x00)モノ(x29)アクリレート、ポリプロピレングリコール(x00)モノアクリレート、x300)モノアクリレート、x4ルアルコールEO10モル付加物(x49)アクリレート及びラウリルアルコールEO30モル付加物(x49)アクリレート等が挙げられる。

なお、Mnは、ゲルパミエーションクロマトグラフィー法(以下GPC法と略す)により測定されるポリスチレン換算の数平均分子量である。

[00100]

カルボキシル基含有ビニルモノマー(b1-8)としては、カルボキシル基とビニル基とを含有する炭素数3~50(好ましくは3~20)のモノマー及びその塩等が使用でき、例えば、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノアルキル(アルキル基の炭素数1~10)エステル、フマル酸、フマル酸モノアルキル(アルキル基の炭素数1~10)エステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキル(アルキル基の炭素数1~10)エステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル(アルキル基の炭素数1~10)、桂皮酸及びこれらのアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(例えば、カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アミン塩又はアンモニウム塩等が挙げられる。

[00101]

スルホ基含有ビニルモノマー (b 1-9) としては、ビニル硫酸、ビニル硫酸 塩及びビニル硫酸エステル等が使用できる。

ビニル硫酸としては、ビニル基とスルホ基を含有する炭素数 $2 \sim 50$ (好ましくは $2 \sim 20$)の炭化水素等が使用でき、例えば、ビニルスルホン酸、(メタ) アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、 $\alpha-$ メチルスチレンスルホン酸、 2-ヒドロキシー 3-(メタ) アクリロキシプロピルスルホン酸、 2-ヒドロキシー 3-(メタ) アクリロキシプロピルスルホン酸、 2-(メタ) アクリロイルアミノー2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、 2-ヒドロキシー3-(メタ) アクリロイルアミフー2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、 2-(メタ) アクリロイルアミノー2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、 2-(メタ) アクリロイルアミノー2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、 2-(メタ) アクリロイルオキシエタンスルホン酸、 3-(メタ) アクリロイルオキシー 2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、 2-(メタ) アクリルアミドー 2-メチルプロパンスルホン酸及び 3-(メタ) アクリルアミドー 2- メチルプロパンスルホン酸及び 3-(メタ) アクリルアミドー 2- ビドロキシプロパンスルホン酸等が挙げられる。

[00102]

ビニル硫酸塩としては、上記のビニル硫酸からなるアニオンと(A1a)で例示したカチオンとを組合せてなる塩等が使用でき、例えば、ビニルスルホン酸ナトリウム、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸カルシウム及び3-(メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

ビニル硫酸エステルとしては、上記のビニル硫酸と炭素数2~50 (好ましくは3~20) のアルコールとからなるもの等が使用できる。

アルコールとしては、上記で例示した第1級アルコール(炭素数3~22)、第2級アルコール(炭素数3~22)及び第3級アルコール(炭素数3~22) 等が使用できる。

[00103]

ビニル硫酸エステルとしては、例えば、メチルビニルスルフォネート及びスルホプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

これらのほか、(b1-9)として、式(I)で示される化合物、式(II)

で示される化合物及び式(III)で示される化合物等も使用することができる

[0104]

【化3】

$$O - (AO)_{2}SO_{3}X$$

|
 $CH_{2} = CHCH_{2} - OCH_{2}CHCH_{2}O - Ar - R$
(I)

式中、Rは炭素数1~15のアルキル基を示す。AOは炭素数2~4のオキシアルキレン基を示し、nが複数の場合同一でも異なっていてもよく、異なる場合はランダムでもブロックでもよい。Xはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアミンカチオン、Arはベンゼン環、nは1~50の整数を示す。

[0105]

【化4】

$$C H = C H - C H_3$$

$$|$$

$$R - A r - O (AO)_n S O_3 X$$
(II)

式中、Rは炭素数1~15のアルキル基を示す。AOは炭素数2~4のオキシアルキレン基を示し、nが複数の場合同一でも異なっていてもよく、異なる場合はランダムでもブロックでもよい。Xはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアミンカチオン、Arはベンゼン環、nは1~50の整数を示す。

[0106]

【化5】

 $XO_3SCHCOOCH_2CH$ (OH) $CH_2OCH_2CH=CH_2$ (III)

式中、R'はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~15のアルキル基 、Xはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアミンカチオンを示 す。

[0107]

ホスホノ基含有ビニルモノマー(b1-10)としては、ホスホノ基とビニル基とを含有する炭素数 $4\sim50$ (好ましくは $5\sim20$)のモノマー等が使用でき、例えば、(x タ)アクリル酸ヒドロキシアルキル(ヒドロキシアルキル基の炭素数 $1\sim20$)燐酸モノエステル、2-ヒドロキシエチル(x タ)アクリロイルホスフェート、フェニルx フェート、フェニルx フェートのヴェーアクリロイルオキシエチルホスホン酸等が挙げられる。

[0108]

ヒドロキシル基含有ビニルモノマー(b 1-11)としては、ヒドロキシル基とビニル基とを含有する炭素数 $4\sim50$ (好ましくは $4\sim20$)のモノマー等が使用でき、例えば、ヒドロキシスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1, 4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ビドロキシエチルプロペニルエーテル及び庶糖アリルエーテル等が挙げられる。

[0109]

窒素含有ビニルモノマー(b 1-12)としては、アミノ基含有ビニルモノマー(b 1-12a)、アミド基含有ビニルモノマー(b 1-12b)、ニトリル基含有ビニルモノマー(b 1-12c)、4級アンモニオ基含有ビニルモノマー(b 1-12c)、50 が使用できる。

[0110]

ビニルピリジン、クロチルアミン、N, N-ジメチルアミノスチレン、メチル α -アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール及びアミノメルカプトチアゾール等が挙げられる。

[0111]

アミド基含有ビニルモノマー(b 1-12b)としてはアミド基とビニル基とを含有する炭素数 $3\sim50$ (好ましくは $3\sim20$)のモノマー等が使用でき、例えば、(メタ)アクリルアミド、Nーメチル(メタ)アクリルアミド、Nーブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、Nーメチロール(メタ)アクリルアミド、N, N'ーメチレンービス(メタ)アクリルアミド、桂皮酸アミド、N, Nージメチルアクリルアミド、N, Nージベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、NーメチルNービニルアセトアミド及びNービニルピロリドン等が挙げられる。

[0112]

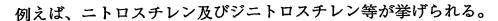
ニトリル基含有ビニルモノマー(b1-12c)としては、ニトリル基とビニル基とを含有する炭素数 $3\sim50$ (好ましくは $3\sim20$)のモノマー等が使用でき、例えば、(メタ)アクリロニトリル及びシアノスチレン等が挙げられる。

[0113]

4級アンモニオ基含有ビニルモノマー(b1-12d)としては、炭素数6~50(好ましくは8~20)の第3級アミン基含有ビニルモノマーの4級化物(例えば、メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド及びジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの等)等が使用でき、例えば、トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、トリエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、トリメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、トリエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、トリエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、トリエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、トリエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、トリエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド及びテトラアリルアミン等が挙げられる。

[0114]

ニトロ基含有ビニルモノマー(b1-12e)としては、ニトロ基とビニル基とを含有する炭素数 $6\sim50$ (好ましくは $6\sim20$)のモノマー等が使用でき、



[0115]

ハロゲン元素含有ビニルモノマー(b1-13)としては、ハロゲン元素を有する炭素数2~50(好ましくは2~20)のビニル基含有炭化水素等が使用でき、例えば、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロルスチレン、プロムスチレン、ジクロルスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン及びクロロプレン等が挙げられる。

[0116]

その他のビニルモノマー(b 1-14)としては、アセトキシスチレン、フェノキシスチレン、エチル α -エトキシアクリレート、イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、シアノアクリレート、m-イソプロペニル $-\alpha$, α -ジメチルメチルベンジルイソシアネート等が挙げられる。

[0117]

(B1)を構成するモノマーとして、(b1)の1種又は2種以上を組み合わせて使用できる。

上記モノマーを重合するための重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤及びアニオン開始剤が使用できる。

ラジカル重合開始剤としては、公知のビニルモノマーの重合に用いられている ものであれば、いずれも使用できる。代表的なものとしては、パーオキサイド重 合開始剤及びアゾ重合開始剤等が挙げられる。又、パーオキサイド重合開始剤と 還元剤とを併用するレドックス重合開始剤を使用してもよい。さらには、これら の2種以上を併用してもよい。

パーオキサイド重合開始剤としては、水溶性パーオキサイド重合開始剤が使用でき、例えば、過酸化水素、過酢酸、過硫酸アンモニウム、化硫酸カリウム及び 過硫酸ナトリウム等が挙げられる。

[0118]

アゾ重合開始剤としては、アゾビスアミジノプロパン塩、アゾビスシアノバレリックアシッド(塩)及び2,2'-アゾビス[2-メチルーN-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等が挙げられる。

レドックス重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩、過酸化水素及びヒドロペルオキシド等の水溶性過酸化物(上記で例示したものが使用できる)と、水溶性の無機もしくは有機還元剤(2価鉄塩、亜硫酸水素ナトリウム、アルコール、ポリアミン等)とを併用した水系レドックス系重合開始剤等が挙げられる。

[0119]

アニオン重合開始剤としては、公知のものが使用でき、例えば、ストロンチウム、カルシウム、カリウム、ナトリウム及びリチウム等の塩である強アルカリ性物 物並びにピリジン等の弱アルカリ性物等を用いることができる。

カチオン重合開始剤としては、公知のものが使用でき、例えば、硫酸、リン酸及び過塩素酸のようなプロトン酸、並びに三弗化ホウ素、塩化アルミニウム、四塩化チタン及び四塩化スズのようなルイス酸等を用いることができる。

これらの重合開始剤のうち、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤及びレドックス重合開始剤が好ましく、さらに好ましくはレドックス重合開始剤、特に好ましくは過硫酸カリウムと還元剤とを併用したレドックス重合開始剤である。

[0120]

重合開始剤の使用量(重量部)は、(b1)100重量部に対して、0.1以上が好ましく、さらに好ましくは0.2以上、特に好ましくは0.3以上であり、20以下が好ましく、さらに好ましくは10以下、特に好ましくは5以下である。

(B1) は公知の方法で、(b1) と重合開始剤及び必要に応じて溶媒の存在下、反応させて得ることができる。

[0121]

ポリエステル (B1-2) は、ジカルボン酸 (b2-1) とジオール (b2-2) とを脱水縮合させる方法、オキシカルボン酸 (b2-3) を脱水縮合させる方法、及びラクトン (b2-4) を開環重合させる方法等により得ることができる。

[0122]

ジカルボン酸(b2-1)としては、炭素数4-20のジカルボン酸等が使用でき、例えば、アジピン酸、マレイン酸、テレフタル酸及びフタル酸等が挙げら

れる。ジオール(b 2 - 2)としては、炭素数 2 ~ 18のジオール等が使用でき、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、2, 2 -ジメチルプロパンジオール、1, 4 -プタンジオール、1, 18-オクタデカンジオール及びビスフェノールA等が挙げられる。

[0123]

オキシカルボン酸(b 2 - 3)としては、炭素数 2 ~ 1 2 のオキシカルボン酸 等が使用でき、例えば、ヒドロキシ酢酸、 ω - オキシカプロン酸、 ω - オキシエナント酸、 ω - オキシカプリル酸、 ω - オキシカプリン酸、1 1 - オキシウンデカン酸及び 1 2 - オキシドデカン酸等が挙げられる。

[0124]

ラクトン(b2-4)としては、炭素数6~12のラクトン等が使用でき、例えば、カプロラクトン、エナントラクトン、ラウロラクトン及びウンデカノラクトン等が挙げられる。

[0125]

(b2-1) と (b2-2) を脱水縮合させて (B1-2) を得る場合、 (b2-1) / (b2-2) のモル比は、1.1/1~1/1.1 が好ましく、さらに好ましくは 1.05/1~1/1.05 である。

エステル化触媒としては、例えば、無機酸(硫酸、塩酸等)、有機酸(p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ポリリン酸エステル等)、アンチモン触媒(三酸化アンチモン等)、スズ触媒(モノブチルスズオキサイド等)、チタン触媒(テトラブチルチタネート等)、ジルコニウム触媒(テトラブチルジルコネート等)、ジルコニウム有機酸塩(酢酸ジルコニル)及び有機酸金属塩触媒(酢酸亜鉛等)等が挙げられる。

[0126]

触媒を使用する場合、触媒の使用量は、モノマー((b 2-1)と(b 2-2)を用いる場合は二つの合計重量) 1 0 0 重量部に対して通常 0 . $1\sim5$ 重量部である。

ポリエステル (B1-2) は公知の方法で、例えば (b2-1) と (b2-2) をエステル化触媒存在下、1 t o r r 、200℃で18時間反応させて製造さ

れる。

[0127]

ポリアミド (B1-3) は、ジカルボン酸 (b2-1) とジアミン (b3-1) を脱水縮合させる方法、アミノカルボン酸 (b3-2) を脱水縮合させる方法、ラクタム (b3-3) を開環重合させる方法により得ることができる。

ジアミン(b 3-1)としては、炭素数 2-1 8 のジアミン等が使用でき、例えば、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、2, 2-ジメチルプロパンジアミン、1, 4-プタンジアミン、イソホロンジアミン、1, 1 8-オクタデカンジアミン及びフェニルジアミン等が挙げられる。

[0128]

アミノカルボン酸(b 3 - 2)としては、炭素数 $2 \sim 1$ 2 のアミノカルボン酸 等が使用でき、例えば、グリシン、 ω - アミノカプロン酸、 ω - アミノエナント酸、 ω - アミノカプリル酸、 ω - アミノカプリン酸、1 1 - アミノウンデカン酸及び 1 2 - アミノドデカン酸等が挙げられる。

[0129]

ラクタム (b3-3) としては、炭素数 $6\sim12$ のラクタム等が使用でき、例えば、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム及びウンデカノラクタム等が挙げられる。

[0130]

(b2-1) と (b3-1) を脱水縮合させて (B1-3) を得る場合、 (b2-1) / (b3-1) のモル比は、 $1.1/1\sim1/1.1$ が好ましく、さらに好ましくは $1.05/1\sim1/1.05$ である。

ポリアミド(B 1-3)は、公知の方法で、例えば(b 2-1)と(b 3-1)を1 to r r、2 0 0 $\mathbb C$ で 1 2 時間反応させて製造される。

[0131]

ポリウレタン (B1-4) は、ジイソシアネート (b4-1) とジオール (b2-2) とを重付加反応させて得ることができる。

ジイソシアネート (b4-1) としては、炭素数 (イソシアネート基中の炭素 を除く。以下、同様である。) $6\sim20$ のジイソシアネート等が使用でき、例え

ば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,3一若しくは1,4ーフェニレンジイソシアネート、2,4一若しくは2,6ートリレンジイソシアネート(TDI)、2,4'一若しくは4,4'ージフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタンー4,4'ージイソシアネート(水添MDI)、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート(水添TDI)、2,5一若しくは2,6ーノルボルネンジイソシアネート、m一若しくはpーキシリレンジイソシアネート(XDI)及び α , α , α ', α 'ーテトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMXDI)等が挙げられる。

[0132]

(b4-1) と (b2-2) を反応させて (B1-4) を得る場合の、 (b4-1) / (b2-2) のモル比は、 1 . $1/1\sim1/1$. 1 が好ましく、さらに好ましくは 1 . 0 5 $/1\sim1/1$. 0 5 である。

ウレタン化触媒としては、公知のものが使用でき、金属触媒及びアミン系触媒 等が用いられる。

[0133]

金属触媒としては、錫系触媒、鉛系触媒及びその他の金属触媒等が用いられる

錫系触媒としては、例えば、トリメチル錫ラウレート、トリメチル錫ヒドロキシド、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、スタナスオクトエート及びジブチル錫マレエート等が挙げられる。

鉛系触媒としては、例えば、オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、ナフテン酸鉛及びオクテン酸鉛等が挙げられる。

その他の金属触媒としては、例えばナフテン酸コバルト等が挙げられる。

[0134]

 ルエタノールアミン、ジメチルアミノエチルアミンの炭酸塩及び有機酸塩、ジメチルアミノプロピルアミンの炭酸塩及び有機酸塩、ジエチルアミノプロピルアミンの炭酸塩及び有機酸塩、ジブチルアミノエチルアミンの炭酸塩及び有機酸塩、ジメチルアミノオクチルアミンの炭酸塩及び有機酸塩、ジプロピルアミノプロピルアミンの炭酸塩及び有機酸塩、シブロピルアミンの炭酸塩及び有機酸塩、並びに4-(1-ピペリジニル)-2-ヘキシルアミンの炭酸塩及び有機酸塩等が挙げられる。

[0135]

触媒を使用する場合、触媒の使用量は、モノマー((b 4-1)と(b 2-2)の合計重量) 1 0 0 重量部に対して、通常 0. $1\sim5$ 重量部である。 ポリウレタン(B 1-4)は公知の方法で、例えば(b 4-1)と(b 2-2)とウレタン化触媒を窒素雰囲気下、 6 0 $\mathbb C$ で反応させて製造される。

[0136]

ポリカーボネート (B1-5) としては、ジオール (b2-2) とホスゲン又は炭酸ジエステルとの縮合により得ることができる。

ポリカーボネート (B1-5) は公知の方法で、例えば、(b2-2) とホスゲンを、1 to r r、1 2 0 \mathbb{C} で反応させて製造される。

[0137]

熱可塑性樹脂(B1)のMnは、10,000以上が好ましく、さらに好ましくは20,000以上、特に好ましくは30,000以上、最も好ましくは40,000以上であり、また1,000,000以下が好ましく、さらに好ましくは500,000以下、特に好ましくは400,000以下、最も好ましくは300,000以下である。

なお、Mnは、ゲルパミエーションクロマトグラフィー法により測定されるポリスチレン換算の数平均分子量である。

[0138]

熱硬化性樹脂(B2)としては、熱可塑性樹脂(B1)に架橋反応性基を導入した熱硬化性樹脂(B1a)の架橋硬化体(B2-1)、熱可塑性樹脂(B1)の構成モノマーと架橋剤とから誘導される架橋樹脂(B2-2)、エポキシ樹脂(B2-3)、フェノール樹脂(B2-4)、フラン樹脂(B2-5)及びその他の熱硬化性樹脂(B2-6)等が使用できる。

[0139]

架橋硬化体(B2-1)は、熱可塑性樹脂(B1)に架橋反応性基を導入した 熱硬化性樹脂(B1a)を、必要に応じて硬化剤、触媒及び/又は溶媒の存在下 で、エポキシ化反応、ウレタン化反応及び/又はウレア化反応させることにより 得ることができる。

架橋反応基としては、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ 基及びイソシアナート基等が挙げられる。

[0140]

(B1a)を得る方法としては、ビニルモノマー(b1)を重合する際に架橋 反応性基を有するビニルモノマーを(共)重合する方法等が挙げられる。

架橋反応性基を有するビニルモノマーとしては、(b1-2)、(b1-7)、(b1-8)、(b1-11)及び(b1-12)等が挙げられる。

(B1a) 合成する際に使用する架橋反応性基を有するビニルモノマーの使用量(重量部)としては、(B1a) 100重量部に対して、5以上が好ましく、 さらに好ましくは10以上、特に好ましくは15以上であり、また100以下が好ましく、さらに好ましくは70以下、特に好ましくは50以下である。

[0141]

硬化剤としては、ジオール、ジアミン、ジイソシアネート及びジエポキシド等 が挙げられる。

ジオールとしては、(b2-2)と同じもの等が使用できる。

ジアミンとしては、(b3-1)と同じもの等が使用できる。

ジイソシアネートとしては、(b4-1)と同じもの等が使用できる。

ジエポキシドとしては、例えば、エチレングリコールジグリシジエルエーテル

、1,4 エポキシシクロヘキサン及びビスフェノールAジグリシジルエーテル等 が挙げられる。

[0142]

硬化剤を使用する場合、硬化剤の使用量(重量部)は、(B1a)100重量 部に対して、0.1以上が好ましく、さらに好ましくは1以上、特に好ましくは 5以上であり、また50以下が好ましく、さらに好ましくは30以下、特に好ま しくは25以下である。

ウレタン化反応及びウレア化反応の際には、必要に応じてウレタン化触媒を用いてもよい。ウレタン化触媒としては、上記の物が使用できる。

触媒を使用する場合、触媒の使用量は、樹脂100重量部に対して通常0.1 ~5重量部である。

[0143]

架橋樹脂(B2-2)は、熱可塑性樹脂(B1)の構成モノマーの一部を架橋剤(多官能モノマー)に置き換え、これを重合することにより得ることができる

多官能モノマーとしては、多官能ビニルモノマー、多官能カルボン酸、多官能 アルコール、多官能アミン及び多官能イソシアネート等が使用できる。

多官能ビニルモノマーとしては、多価アルコール {炭素数2~50 (好ましくは2~20)、2~8価 (好ましくは2~4) { のポリ (メタ) アクリレート等が使用でき、例えば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート及びポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0144]

多官能ビニルモノマーの使用量(重量部)としては、ビニルモノマー(b1) 及び多官能ビニルモノマーの総重量100重量部に対して、0.1以上が好まし く、さらに好ましくは1以上、特に好ましくは5以上であり、50以下が好まし く、さらに好ましくは30以下、特に好ましくは25以下である。

[0145]

多官能カルボン酸としては、炭素数 $4\sim50$ の多官能($3\sim5$ 価)カルボン酸等が使用でき、例えば、トリメリット酸、1, 2, 4, 5 ーベンゼンテトラカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸及びナフタレンテトラカルボン酸等が挙げられる。

多官能カルボン酸の使用量(重量部)としては、ジカルボン酸(b 2-1)、オキシカルボン酸(b 2-3)、ラクトン(b 2-4)及び多価カルボン酸の総工量 100 重量 100 重量 100 重量 100 重量 100 重量 100 に対して、100 に対すしく、さらに好ましくは 100 に対すしくは 100 に対すしくな 100 に対すしたな 100

[0146]

多官能アルコールとしては、炭素数3~50の多官能(3~5価)アルコール 等が使用でき、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、 ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトール等が挙げられる。

多官能アルコールの使用量(重量部)としては、ジオール(b2-2)、オキシカルボン酸(b2-3)、ラクトン(b2-4)及び多官能アルコールの総重量100重量部に対して、0.1以上が好ましく、さらに好ましくは1以上、特に好ましくは5以上であり、50以下が好ましく、さらに好ましくは30以下、特に好ましくは25以下である。

[0147]

多官能アミンとしては、炭素数3~50の多官能(3~5価)アミン等が使用でき、例えば、ジエチレントリアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン及びペンタエチレンヘキサミン等が挙げられる。

多官能アミンの使用量(重量部)としては、ジアミン(b3-1)、アミノカルボン酸(b3-2)、ラクタム(b3-3)及び多官能アミンの総重量100 重量部に対して、0.1以上が好ましく、さらに好ましくは1以上、特に好ましくは5以上であり、また50以下が好ましく、さらに好ましくは30以下、特に好ましくは25以下である。

[0148]

多官能イソシアネートとしては、炭素数3~60の多官能(3~6価)イソシアネート等が使用でき、例えば、HDIトリマー、IPDIトリマー、TDIトリマー、2ーイソシアナトエチルー2,6ージイソシアナートカプロエート、グリセリンのHDI3モル付加体、ペンタエリスリトールのHDI4モル付加体及びジペンタエリスリトールのHDI6モル付加体等が挙げられる。 多官能イソシアネートの使用量(重量部)としては、ジイソシアネート(b4-1)及び多官能イソシアネートの総重量100重量部に対して、0.1以上が好ましく、さらに好ましくは1以上、特に好ましくは5以上であり、また50以下が好ましく、さらに好ましくは30以下、特に好ましくは25以下である。

[0149]

架橋樹脂(B2-2)は公知の方法、例えば熱可塑性樹脂(B1)の製造法と 同様にして製造される。

架橋樹脂 (B 2 - 1 b) がポリエステルの場合、カルボキシル基のモル数とヒドロキシル基とのモル数の比が、 $1.1/1 \sim 1/1.1$ (好ましくは $1.05/1 \sim 1/1.05$) となるように、ジカルボン酸、多官能カルボン酸、ジオール、多官能アルコール、オキシカルボン酸及びラクトンの使用量を設定することが好ましい。

[0150]

架橋樹脂(B 2-1 b)がポリアミドの場合、カルボキシル基のモル数とアミノ基のモル数との比が、 $1.1/1\sim1/1.1$ (好ましくは $1.05/1\sim1/1.05$)となるように、ジカルボン酸、多官能カルボン酸、ジアミン、多官能アミン、アミノカルボン酸及びラクタムの使用量を設定することが好ましい。

[0151]

架橋樹脂 (B 2 - 1 b) がポリウレタンの場合、イソシアネート基のモル数とヒドロキシル基のモル数との比が、 $1.1/1 \sim 1/1.1$ (好ましくは $1.05/1 \sim 1/1.05$) となるように、ジイソシアネート、多官能イソシアネート、ジオール及び多官能アルコールの使用量を設定することが好ましい。

[0152]

エポキシ樹脂 (B2-3) は、エポキシドと、アミン及び/又はカルボン酸等

とを反応させて得ることができる。

エポキシドとしては、官能基数1~6のエポキシド等が使用できる。

官能基数1のエポキシドとしては、炭素数 $2\sim50$ のエポキシド等が使用でき、例えば、EO、PO、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル及びアリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0153]

官能基数 2 のエポキシドとしては、炭素数 $4\sim5$ 0 のエポキシド等が使用でき、例えば、エチレングリコールジグリシジエルエーテル、 1 , 4 エポキシシクロヘキサン及びビスフェノールAジグリシジルエーテル等が挙げられる。

官能基数3~6のエポキシドとしては、炭素数6~50のエポキシド等が使用でき、例えば、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル及びジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0154]

アミンとしては、ジアミン(b3-1)及び多官能アミン等が使用できる。

アミンの使用量(重量部)としては、エポキシド100重量部に対して、20以上が好ましく、さらに好ましくは25以上、特に好ましくは30以上であり、また100以下が好ましく、さらに好ましくは60以下、特に好ましくは50以下である。

[0155]

カルボン酸としては、ジカルボン酸(b2-1)及び多官能カルボン酸等が使用できる。

カルボン酸の使用量(重量部)としては、エポキシド100重量部に対して、50以上が好ましく、さらに好ましくは50以上、特に好ましくは60以上であり、また150以下が好ましく、さらに好ましくは100以下、特に好ましくは90以下である。

エポキシ樹脂(B2-3)は公知の方法により得ることができる。

[0156]

フェノール樹脂 (B2-4) としては、レゾール樹脂、ノボラック樹脂及びそ

の他のフェノール樹脂等が使用でき、フェノールとホルムアルデヒドとを反応させることで得られる。

レゾール樹脂は、水酸化ナトリウム、アンモニア又は有機アミン等の塩基触媒の存在下で、フェノールとホルムアルデヒドとを同量又はホルムアルデヒド過剰の条件で反応させることにより得られる。

フェノール/ホルムアルデヒドのモル比は、 $1/1\sim1/2$ が好ましく、さらに好ましくは1/1. $1\sim1/1$. 9である。

塩基触媒の使用量(重量部)としては、フェノール及びホルムアルデヒドの合計重量 100 重量部に対して、0.5 以上が好ましく、さらに好ましくは0.7 以上、特に好ましくは1 以上であり、また20 以下が好ましく、さらに好ましくは15 以下、特に好ましくは10 以下である。

[0157]

ノボラック樹脂は、シュウ酸等の酸触媒存在下で、フェノールとホルムアルデ ヒドとを同量又はフェノール過剰の条件で反応させることで得られる。

フェノール/ホルムアルデヒドのモル比は、 $1/1\sim1/0$. 7が好ましく、 さらに好ましくは1/0. $9\sim1/0$. 75である。

酸触媒の使用量(重量部)としては、フェノール及びホルムアルデヒドの合計 重量100重量部に対して、0.5以上が好ましく、さらに好ましくは0.7以上、特に好ましくは1以上であり、また20以下が好ましく、さらに好ましくは 15以下、特に好ましくは10以下である。

[0158]

その他のフェノール樹脂は、レゾール樹脂やノボラック樹脂を合成する際に用いるフェノールの一部をメラミン、尿素、置換フェノール、フラン又はフラン誘導体等で置き換えることで得られる。

置換フェノールとしては、炭素数 $6 \sim 1$ 2 の置換フェノール等が用いられ、例えば、0-メチルフェノール、m-メチルフェノール、p-メチルフェノール及びp-ヒドロキノン等が挙げられる。

フラン誘導体としては、炭素数4~10のフラン誘導体等が用いられ、例えば、2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-ヒドロキシメチルフラン及び3-



ロキシメチルフラン等が挙げられる。 エノールをメラミン、尿素、置換フェノール、フラン又はフラン誘導体等で 換える場合、これらの量(重量部)としては、フェノール100重量部に対 こ、0.1以上が好ましく、さらに好ましくは1以上、特に好ましくは5以上 あり、また50以下が好ましく、さらに好ましくは30以下、特に好ましくは 5以下である。

さらにその他のフェノール樹脂としては、特公昭53-12958号公報、特 \$昭51-13491号公報、特開昭61-51019号公報、特開昭61-1 27719号公報、特開昭61-258819号公報、特開昭62-27226 0号公報又は特開昭62-1748号公報等に記載された方法で製造され得るフ エノール樹脂を使用できる。

フラン樹脂 (B 2 - 5) は、フラン及び/又はその誘導体とホルムアルデヒド

フラン誘導体としては前述と同様のもの等が使用でき、一種でも二種以上の混 との反応により得ることができる。

フラン及びフラン誘導体/ホルムアルデヒドのモル比は、1/0.7~1/2 合物でもよい。 が好ましく、さらに好ましくは1/0. 7~1/0. 9及び、<math>1/1. 1~1/1.9である。

さらにその他のフラン樹脂として、フラン及びフラン誘導体の一部をメラミン 又は尿素等で置き換えて製造された化合物等も使用できる。

フランをメラミン又は尿素等で置き換える場合、これらの量としては、フェノ ール100重量部に対して、0.1以上が好ましく、さらに好ましくは1以上、 特に好ましくは5以上であり、また50以下が好ましく、さらに好ましくは30 以下、特に好ましくは25以下である。

その他の熱硬化性樹脂 (B2-5) としては、例えばキシレン樹脂、石油樹脂

ユリア樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂及びシリコーン樹脂等の公知の熱硬 化性樹脂が挙げられる。

これらの有機ポリマー (B) のうち、熱硬化性樹脂 (B2) が好ましく、さらに好ましくは (B2-1)、 (B2-2) (B2-4) 及び (B2-5)、特に好ましくは (B2-4) 及び (B2-5) である。

なお、有機ポリマー (B) は、これらのうち1種で、又は2種以上を組合わせて使用してもよい。

本発明のミセル含有有機ポリマーには、種々の用途に応じ、その特性を阻害しない範囲で他の樹脂用添加剤(E)を任意に添加することができる。

樹脂用添加剤(E)としては、顔料、染料、充填剤(有機及び/又は無機フィラー)、核剤、ガラス繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤及び抗菌剤等が挙げられる。

樹脂用添加剤(E)を添加する場合、(E)の使用量(重量部)としては、(B)100重量部に対して、0.1以上が好ましく、さらに好ましくは0.2以上、特に好ましくは0.3以上、最も好ましくは0.4以上であり、また30以上、特に好ましくは0.3以上、最も好ましくは10以下、最も好ま下が好ましく、さらに好ましくは20以下、特に好ましくは10以下、最も好ましくは5以下である。

ミセル含有有機ポリマーの製造方法としては、特に限定するものではないが、例えば、(1) 有機ポリマー(B) の構成モノマー、界面活性剤(A)、必要にのじて溶媒や樹脂用添加剤(E)を配合した後、構成モノマー中に界面活性剤の応じて溶媒や樹脂用添加剤(E)を配合した後、構成モノマー中に界面活性剤の変えている形成しておき、構成モノマーを重合・硬化させた後、必要により溶剤を発表してミセル含有有機ポリマーを得る方法、(2) プレポリマーを溶媒に溶解しておき、(A) 及び必要に応じて(E)を加えて、プレポリマー中に(A)のしておき、(A) 及び必要に応じて(E)を加えて、プレポリマー中に(A)のしておき、プレポリマーを重合・硬化させた後、溶剤を除去してミミセルを形成しておき、プレポリマーを重合・硬化させた後、溶剤を除去してミミセルを形成しておき、プレポリマーを重合・硬化させた後、溶剤を除去してミシール含有有機ポリマーを得る方法、及び(3) 有機ポリマー(B)を溶媒に溶解しておき、(A) 及び必要に応じて溶媒や(E)を加えて、(B)中に(A)の

ミセルを形成しておき、必要により溶媒を除去してミセル含有有機ポリマーを得 る方法等が挙げられる。

ここでプレポリマーとは、架橋反応性基を有するMn1000~10000 の有機ポリマー (B) を意味する。

溶媒としては特に限定はないが、例えば、水、炭素数1~12の炭化水素、炭 素数 $1\sim10$ のアルコール、炭素数 $1\sim12$ のエステル、炭素数 $1\sim12$ のケト ン、炭素数 $1\sim12$ のエーテル、炭素数 $1\sim12$ のアミド及び炭素数 $1\sim12$ の スルホキシド等が挙げられる。

炭素数5~12の炭化水素としては、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン 、ドデカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン及びメシチレン等

炭素数 $1 \sim 10$ のアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロパ が挙げられる。 ノール、1ーブタノール、1ーヘキサノール、シクロヘキサノール及びベンジル アルコール等が挙げられる。

炭素数 $2 \sim 1$ 2 のエステルとしては、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、 酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル及びプロピオン酸 エチル等が挙げられる。

炭素数 $3\sim12$ のケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン及び3-ヘキサノン等が挙げられる。

炭素数 $4 \sim 1$ 2 のエーテルとしては、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテ ル、ジブチルエーテル及びジヘキシルエーテル等が挙げられる。

炭素数 $2\sim 1$ 2 のアミドとしては、N, N-ジメチルホルムアミド、<math>N, N-ジエチルホルムアミド、N, Nージブチルホルムアミド、N, Nージメチルアセ トアミド及びN、Nージエチルアセトアミド等が挙げられる。

炭素数2~12のスルホキシド等としては、ジメチルスルホキシド、ジエチル スルホキシド及びジブチルスルホキシド等が挙げられる。



これらのうち、水、炭素数5~12の炭化水素、炭素数1~10のアルコール び炭素数2~12のエステルが好ましく、さらに好ましくは水、トルエン、キ ・レン、メシチレン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1ーブタノ ・レン、メシチレン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1ーブタノ ・ル、酢酸エチル及びアセトンである。

溶媒を使用する場合、溶媒の使用量(重量部)に特に限定はないが、界面活性 剤(A) 1重量部に対して、1以上が好ましく、さらに好ましくは5以上、特に 好ましくは10以上、最も好ましくは15以上であり、また100以下が好まし 好ましくは50以下、特に好ましくは40以下、最も好ましくは30 く、さらに好ましくは50以下、特に好ましくは40以下、最も好ましくは30 以下である。

構成モノマーを重合する方法としては特に限定はないが、例えば、有機ポリマ - (B) を製造する公知の方法を用いることができる。

ミセル含有有機ポリマーを製造する際の重合時、硬化時及び溶媒除去時の温度 (\mathbb{C}) としては、-15以上が好ましく、さらに好ましくは-10以上、特に好ましくは-5以上であり、また200以下が好ましく、さらに好ましくは150以下、特に好ましくは100以下である。

またミセル含有有機ポリマーを製造する際の重合時、硬化時及び溶媒除去時の雰囲気としては、空気及び窒素等の不活性ガスのどちらでもよいが、窒素など不活性ガス雰囲気中が好ましい。

本発明のミセル含有有機ポリマーは、様々な形状に加工する事ができる。たと えば、射出成形又は押し出し成形等の方法により、塊状、繊維状、シート状又は フィルム状等の形状とすることができる。

成形する場合、成形温度としては有機ポリマーが成形可能な温度であればよいが、200℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは150℃以下である

本発明のミセル含有有機ポリマーは、以下に説明する有機ポリマー多孔体及び 多孔炭素材料の原材料とすることができる他に、インク受容層(カチオン界面活 性剤を使用したときに特に有効)等としても使用することができる。

[0172]

次に本発明の有機ポリマー多孔体について説明する。

本発明の有機ポリマー多孔体は、細孔直径分布曲線における最大ピークを示す 細孔直径の±40%の範囲内の直径に対応する細孔の合計細孔体積(体積%)は 、全細孔体積に基づいて、50以上であり、好ましくは60以上、さらに好まし くは70以上、特に好ましくは75以上、最も好ましくは80以上である。

ここで、細孔直径分布曲線とは、細孔体積(V)を細孔直径(D)で微分した値(dV/dD)を細孔直径(D)に対してプロットした曲線を意味する。また、最大ピークを示す細孔直径とは、細孔直径分布曲線のdV/dD値が最大となる細孔直径を意味する。なお、細孔直径分布曲線は、アルゴンや窒素ガスの吸着量測定により得られる吸着等温線から算出される。また水銀圧入法から得られる空孔分布曲線からも求めることができる。

吸着等温線からは、0.3 nm以上50 nm以下の細孔直径、細孔体積が求められ、水銀圧入法からは10 nm以上1000 nm以下の細孔直径、細孔体積が求められ、通常50 nm以下を吸着等温線で、50 nm以上を水銀圧入法で測定される。両方法を用いることで好ましい細孔直径の範囲を全て測定することができる。

[0173]

吸着等温線から算出する方法を以下に例示する。

測定サンプルを、液体窒素温度(-196℃)に冷却して、窒素ガスを導入し、その吸着量を定容量法又は重量法で求める。導入する窒素ガスの圧力を除々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットすることにより吸着等温線を作成する。この吸着等温線から、Cranston-Inklay法(Adv. Catalysis、vol. 9、143、1957)、又はBJH法(J. Catalysis、vol. 4、649、1965)等の計算式により、細孔直径分布曲線を求める。

[0174]

水銀圧入法とは、水銀が外圧をかけないと毛細管現象を起こさないことを原理

49/

とした測定法である。多孔質のサンプルを水銀にひたし、外圧を加えていくとサ ンプルの内部に水銀が浸透していく。この時、かけた外圧と、水銀が浸透できる 最小の細孔の直径には(2)式の関係がある。

【数5】

(2) $D = -4 \gamma cos \theta / P$

(Dは細孔直径(c m)、 γ は水銀の表面張力(480 d y n e / c m)、 θ は接触角(140°)、Pは測定圧力($k g / c m^2$)である。)

また、浸透した水銀の量から、その圧力に対応する細孔直径(D)以上の細孔 を有する細孔の全体積が求められる。

得られた結果を、縦軸に細孔体積、横軸に細孔直径としてプロットし、得られ た曲線を、微分して得られる曲線が細孔分布曲線となる。

水銀圧入法についての詳細は、Proc. Natl. Acad. Sci., v 7, p115, (1921), Ind. Eng. Chem. Ana., v ol 17, p782, p787, (1945), Ind. Eng. Chem. , vol 41, p780, (1949), J. Amer. Inst. Chem . Engrs., vol 2, p307, (1956) 等に記載されている。

本発明の有機ポリマー多孔体は、X線回折パターンにおいて、少なくとも一つ のピークを有し、かつこのピークの回折角度(2θ)が次式で表されることが好 ましい。

【数6】

$$2\theta = 2 \text{ s i n}^{-1} (\lambda / 2 d)$$
 (1)

(λは特性X線のKαlの波長(nm)、dは格子面間隔を表し0.8nm以 上150 nm以下の範囲である。)

格子面間隔 (d) (nm) は、0.8以上が好ましく、さらに好ましくは<math>1以 上、特に好ましくは2以上であり、また150以下が好ましく、さらに好ましく は100以下、特に好ましくは50以下である。

[0176]

有機ポリマー多孔体は、有機ポリマー中に多数の細孔が形成された構造を有す る。また、本発明の有機ポリマー多孔体の細孔の形状は、かご状、1次元トンネ ル状、及び3次元トンネル状等が挙げられる。

本発明の有機ポリマー多孔体の細孔の配列は、規則性を有してもよいし、無く てもよいが、規則性を有するのが好ましい。

細孔の配列が規則性を有するとは、細孔の配列構造が空間群で示される対称性 を有することを意味する。

このような空間群としては、ミセル含有有機ポリマーと同様のものが例示でき る。

[0177] さらに本発明の有機ポリマー多孔体は、細孔直径分布曲線における最大ピーク を示す細孔直径 (nm) が 0. 3以上であることが好ましく、さらに好ましくは 0. 4以上、特に好ましくは0. 5以上、最も好ましくは1以上であり、また1 00以下であることが好ましく、さらに好ましくは50以下、特に好ましくは4 0以下、最も好ましくは30以下である。

この最大ピークを示す細孔直径(nm)がこの範囲未満であると、インクジェ ット受容層、電気二重層キャパシタ又は触媒担体等等に使用する際に、細孔内に インク、イオン又は分子等が進入しにくくなるため好ましいとはいえない。また この範囲を超えると、インクジェット受容層、電気二重層キャパシタ又は触媒担 体等に使用する際に表面積の低下、吸着能の低下又は電気特性の低下の観点から 好ましいとはいえない。

有機ポリマー多孔体の製造方法は特に限定されないが、ミセル含有有機ポリマ [0178] -から界面活性剤(A)を除去することによりで得ることができる。

ミセル含有有機ポリマーから界面活性剤(A)を除去する方法としては、焼成 による方法及び抽出溶媒で処理する方法等が挙げられる。

[0179]

焼成による方法では、ミセル含有有機ポリマーを、一定温度に加熱して分解除

去することにより有機ポリマー多孔体を得ることができる。

この温度 (℃) としては、150以上が好ましく、さらに好ましくは170以 上、特に好ましくは200以上であり、また400以下が好ましく、さらに好ま しくは350以下、特に好ましくは300以下である。なお、有機ポリマーが熱 可塑性樹脂の場合、軟化温度以上に加熱すると、細孔が軟化により消失してしま うことがあるので、有機ポリマー軟化温度以下であることが好ましい。

また、加熱分解時間(時間)は、1以上が好ましく、さらに好ましくは2以上 、特に好ましくは3以上、さらに特に好ましくは4以上、最も好ましくは6以上 であり、また48以下が好ましく、さらに好ましくは36以下、特に好ましくは 24以下、さらに特に好ましくは18以下、最も好ましくは12以下である。

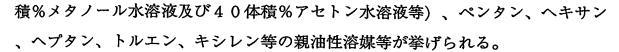
加熱分解時の雰囲気としては、ネオン、アルゴン、窒素又は二酸化炭素等の不 活性ガス、空気又はこれらの混合物の雰囲気であればよく、これらのうち、空気 をが好ましい。また、分解物が除去できるように流入ガス及び流出ガスの出入り 口の装着している加熱分解装置を用いることが好ましい。このような装置として 、ガスを通気可能な電気炉等が挙げられる。

この方法で除去する場合には、樹脂の軟化温度に注意する必要がある。例えば 、有機ポリマーが熱可塑性樹脂であれば、軟化温度以上に加熱した場合、形成し た細孔が軟化により消失してしまう可能性がある。

抽出溶媒で処理する方法では、ミセル含有有機ポリマー中の界面活性剤(A) を、抽出溶媒によって抽出除去することにより有機ポリマー多孔体を得ることが できる。

抽出溶媒としては、界面活性剤に対する溶解度が高く、樹脂との親和性が出来 るだけ低い溶媒を用いるのが好ましい。樹脂との親和性が高いと、樹脂が抽出溶 媒に溶解し、形成した細孔が消失してしまう可能性がある。

このような抽出溶媒としては、例えば、水、エタノール、メタノール、アセト ン等の親水性溶媒及びこれらの混合溶液(50体積%エタノール水溶液、80体



[0183]

溶剤を使用する場合、溶剤の種類としては界面活性剤の種類によらず、ミセルのシェルの親水性ー疎水性により選択することが好ましい。すなわち、ミセルのシェルが親水性(コアが親油性)の場合、親水性溶媒を用いるのが好ましい。このようなミセルは、親水性溶媒中でミセル含有有機ポリマーを製造した場合等に形成される。

ミセルのシェルが親油性 (コアが親水性) の場合、親油性溶媒を用いるのが好ましい。このようなミセルは、親油性溶媒中でミセル含有有機ポリマーを製造した場合等に形成される。

[0184]

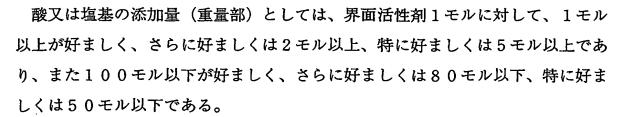
抽出溶媒の使用量(重量部)としては、ミセル含有有機ポリマー1重量部に対して、10以上が好ましく、さらに好ましくは15以上、特に好ましくは20以上、最も好ましくは30以上であり、また200以下が好ましく、さらに好ましくは150以下、特に好ましくは120以下、最も好ましくは100以下である

抽出温度(℃)としては、0以上が好ましく、さらに好ましくは10以上、特に好ましくは20以上であり、また100以下が好ましく、さらに好ましくは90以下、特に好ましくは80以下である。

抽出時間(時間)としては、1以上が好ましく、さらに好ましくは3以上、特に好ましくは6以上であり、また24以下が好ましく、さらに好ましくは18以下、特に好ましくは12以下である。

[0185]

カチオン界面活性剤を使用した場合、抽出溶媒に強酸(例えば、塩酸等)を添加することより、カチオン界面活性剤のカチオンがプロトン (H+) でイオン交換されるため抽出が容易となることがある。また、アニオン界面活性剤を使用した場合、抽出溶媒に強塩基 (例えば、水酸化カリウム等) を添加することにより抽出が容易になることがある。



[0186]

ミセル含有有機ポリマーを溶媒で処理する場合、必要に応じて酸又は塩基を添加した抽出溶媒を抽出温度に保ち、これにミセル含有有機ポリマーを投入し、必要に応じて、超音波を照射して抽出、加圧一常圧を繰り返して抽出、減圧一常圧を繰り返して抽出及び/又は加圧一減圧を繰り返して抽出等が行われる。抽出終了後は少量の抽出溶媒で1~5回洗浄し、付着している抽出溶媒を(減圧)乾燥して有機ポリマー多孔体を得る。なお、乾燥する換わりに他の溶剤等と置換してもよい。

乾燥温度(℃)としては、0以上が好ましい、さらに好ましくは20以上、特に好ましくは25以上であり、また300以下が好ましく、さらに好ましくは10以下、特に好ましくは80以下である。

また減圧乾燥をする場合、減圧度は $1\sim100$ to r r が好ましく、さらに好ましくは $1\sim75$ to r r、特に好ましくは $1\sim50$ to r r である。

乾燥時間(時間)は、 $1\sim24$ が好ましく、さらに好ましくは $1\sim18$ 、特に好ましくは $1\sim12$ である。

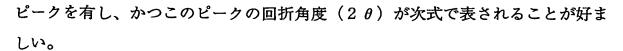
本発明の有機ポリマー多孔体は、以下に説明する多孔炭素材料の原材料とすることができる他に、メディカル用分離膜、上水又は廃水処理用吸着材、GPC用カラム充填材等としても使用することができる。

[0187]

次に本発明の多孔炭素材料について説明する。

本発明の多孔炭素材料は、細孔直径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の合計細孔体積(体積%)は、全細孔体積に基づいて、50以上であり、好ましくは60以上、さらに好ましくは70以上、特に好ましくは75以上、最も好ましくは80以上である。

また本発明の多孔炭素材料は、X線回折パターンにおいて、少なくとも一つの



【数7】

$$2 \theta = 2 \text{ s i n}^{-1} (\lambda / 2 d)$$
 (1)

(λは特性X線のKαlの波長(nm)、dは格子面間隔を表し0.8 nm以上150 nm以下の範囲である。)

格子面間隔(d) (nm) は、0.8以上が好ましく、さらに好ましくは<math>1以上、特に好ましくは2以上であり、また<math>150以下が好ましく、さらに好ましくは100以下、特に好ましくは50以下である。

[0188]

多孔炭素材料は、炭素中に多数の細孔が形成された構造を有する。また、本発明の多孔炭素材料の細孔の形状は、かご状、1次元トンネル状、及び3次元トンネル状等が挙げられる。

本発明の多孔炭素材料の細孔の配列は、規則性を有してもよいし、無くてもよいが、規則性を有するのが好ましい。

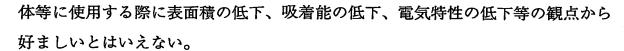
細孔の配列が規則性を有するとは、細孔の配列構造が空間群で示される対称性 を有することを意味する。

このような空間群としては、ミセル含有有機ポリマーと同様のものが例示できる。

[0189]

さらに本発明の多孔炭素材料は、細孔直径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径 (nm) が 0. 3nm以上であることが好ましく、さらに好ましくは <math>0. 4以上、特に好ましくは <math>0. 5以上であり、また <math>100以下であることが好ましく、さらに好ましくは 50以下、特に好ましくは 30以下である。

この細孔直径(nm)がこれらの範囲未満であると、インクジェット受容層、電気二重層キャパシタ又は触媒担体等に使用する際に、細孔内にインク、イオン 又は分子等が進入しにくくなる傾向があるため好ましいとはいえない。またこれ らの範囲を超えると、インクジェット受容層、電気二重層キャパシタ又は触媒担



[0190]

多孔炭素材料の製造方法は特に限定されないが、例えば、ミセル含有有機ポリマーを直接的に焼成炭素化するか、有機ポリマー多孔体を焼成炭素化することにより得ることができる。

焼成炭素化温度 (\mathbb{C}) としては、500以上が好ましく、さらに好ましくは50以上、特に好ましくは600以上、最も好ましくは650以上であり、また1500以下が好ましく、さらに好ましくは1200以下、特に好ましくは100以下、最も好ましくは800以下である。

[0191]

焼成炭素化時間(時間)としては、3以上が好ましく、さらに好ましくは4以上、特に好ましくは5以上、最も好ましくは6以上であり、また48以下が好ましく、さらに好ましくは24以下、特に好ましくは16以下、最も好ましくは12以下である。

焼成炭素化雰囲気としては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、二酸化炭素 及びこれらの混合ガス等の不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。

[0192]

また、焼成炭素化の前に、エージング(予備加熱)を行うことが好ましい。 エージング温度(℃)としては、150以上が好ましく、さらに好ましくは17 0以上、特に好ましくは200以上であり、また350以下が好ましく、さらに 好ましくは320以下、特に好ましくは300以下である。

エージング時間(時間)としては、1以上が好ましく、さらに好ましくは2以上、特に好ましくは3以上、さらに特に好ましくは4以上、最も好ましくは6以上であり、また48以下が好ましく、さらに好ましくは36以下、特に好ましくは24以下、さらに特に好ましくは18以下、最も好ましくは12以下である。

[0193]

エージング雰囲気としては、ネオン、アルゴン、窒素又は二酸化炭素等の不活性ガス、空気又はこれらの混合物の雰囲気であればよく、これらのうち、空気が

好ましい。

有機ポリマーが熱可塑性樹脂の場合、エージングにより有機ポリマー表面を部分酸化しておくことにより、軟化点以上の焼成炭素化温度における細孔の消失又は変形等を防ぐことができる。この場合、昇温速度を30℃/min以上として酸素含有の雰囲気中で一気に軟化点+100℃以上の温度として有機ポリマー表面を部分酸化することが好ましい。

また、焼成炭化及びエージングの際には分解物が除去できるように流入ガス及び流出ガスの出入り口の装着している加熱分解装置を用いることが好ましい。このような装置として、炭化炉及び電気炉等が使用でき、例えば、ロータリーキルン炉、多段撹拌移動床炉及び多段流動床炉等の炭化炉、その他の特殊炭化炉、並びにガスを通気可能な電気炉等が挙げられる。

[0194]

ミセル含有有機ポリマーから誘導される有機ポリマー多孔体及び多孔炭素材料は、ミセル含有有機ポリマーの形状を保持できるため、ミセル含有有機ポリマーを望む形状に成形する事により、有機ポリマー多孔体及び多孔炭素材料を所望の形状とすることができる。例えば、粉末、フィルム、膜又は繊維状のミセル含有有機ポリマーからは、対応する形状の有機ポリマー多孔体又は多孔炭素材料を得ることができる。

[0195]

このように、得られる有機ポリマー多孔体及び炭素多孔材料は、様々な形状が 形成でき、また、細孔直径が均一であり、かつ細孔形状及び/又は細孔配列が規 則的である。さらに、ミセル含有有機ポリマー及び有機ポリマー多孔体の焼成に より得られる炭素多孔材料は危険なフッ化水素酸等を使用する必要もない。

このため、有機ポリマー多孔体及び炭素多孔材料を安全に提供でき、かつ電気 絶縁性、断熱性、分離能および吸着能等の優れた性能を有すると考えられる。

従って、炭素多孔材料は、半導体の絶縁材料、各種電池用電極、電気二重層コンデンサ電極、キャパシタ用電極、固体電解質等の各電子部品、キャニスタ用吸着材、メディカル用分離膜、上水又は廃水処理用吸着材、浄水装置又は脱臭装置用吸着材、食品精製用吸着材、触媒担体及びガス用吸着剤等に最適である。



【実施例】

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、以下において、部は重量部を、%は重量%を示す。

<実施例1>

ステンレス製オートクレーブに、フェノール10部、36%ホルマリン16部、10%水酸化ナトリウム1.5部を仕込み、均一になるまで撹拌した。オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、常圧密閉下75℃で3時間撹拌し、プレポリマーを得た。次いで、オクチルトリメチルアンモニウムクロライド7部、85%乳酸1.8部及びグリセリン1.5部を加え均一になるまで撹拌した。その後、水及び未反応モノマーを減圧下で除去した。得られた粘性の樹脂を型にいれてシート状($4 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 、厚さ1 mm)に成形した後、70 Cで120時間硬化させて、シート状のミセル含有有機ポリマー(G1)を得た。

[0197]

シート状のミセル含有有機ポリマー(G1)について、以下の条件でX線回折 測定を行い、検出された最大ピークの回折角度(°)をもとめた。その結果を表 2に示す。

X線回折条件:RINT2200粉末X線回折装置(理学電気株式会社製)を用い、 $Cu-K\alpha_1$ ($\lambda=0$.154056nm)、40.0KV管電圧、30mA管電流、発散スリット1/2°、散乱スリット1/2°受光0.15mmの条件で測定を行った。

[0198]

<実施例2>

ステンレス製オートクレーブに、フェノール10部、36%ホルマリン16部 、10%水酸化ナトリウム1.5部を仕込み、均一になるまで撹拌した。オート クレーブ内を窒素ガスで置換した後、常圧密閉下75℃で3時間撹拌し、プレポ リマーを得た。次いで、セチルトリメチルアンモニウムクロライド 7部、85% 乳酸 1.8部及びグリセリン 1.5部を加え均一になるまで撹拌した。その後、水及び未反応モノマーを減圧下で除去した。得られた粘性の樹脂を型にいれてシート状($4 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 、厚さ 1 mm)に成形した後、70 Co 120時間硬化させて、中空円柱状のミセル含有有機ポリマー(G2)を得た。

中空円柱状のミセル含有有機ポリマー (G2) について、実施例1と同様にして最大ピークの回折角度 (°) をもとめた。その結果を表2に示す。

[0199]

<実施例3>

ステンレス製オートクレーブに、フェノール10部、36%ホルマリン16部、10%水酸化ナトリウム1.5部を仕込み、均一になるまで撹拌した。オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、常圧密閉下75℃で3時間撹拌し、プレポリマーを得た。次いで、 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ($P1uronic P123:BASF社製)7部、85%乳酸1.8部及びグリセリン1.5部を加え均一になるまで撹拌した。その後、水及び未反応モノマーを減圧下で除去した。得られた粘性の樹脂を型にいれてシート状(<math>4cm \times 5cm$ 、厚さ1mm)に成形した後、70℃で120時間硬化させて、シート状のミセル含有有機ポリマー(G3)を得た。

シート状のミセル含有有機ポリマー(G3)について、実施例1と同様にして 最大ピークの回折角度(°)をもとめた。その結果を表2に示す。

[0200]

く実施例4>

ガラス製の容器にエタノール190部、35%濃塩酸9部を加え、均一になるまで撹拌した。次いで、シート状のミセル含有有機ポリマー(G1)3部を仕込み、40℃まで昇温した。超音波(周波数:15kHz)を照射しながら40℃で7時間抽出を行った後、シートを取り出し、エタノール10部で3回洗浄後、25℃、1torrで2時間乾燥してシート状の有機ポリマー多孔体(GE4)を得た。

[0201]

シート状の有機ポリマー多孔体(GE4)について、実施例1と同様にして最大ピークの回折角度(°)をもとめた。その結果を表3に示す。

また、窒素吸着法(0.3 nm以上50 nm以下を測定)と水銀圧入法(50 nm以上500 nm以下を測定)により、有機ポリマー多孔体の細孔分布曲線を測定し、最大ピークを示す細孔直径と、V/Vmaxとを求めた。その結果を表3に示す。

窒素吸着法装置:AUTOSORB-1 GAS/SORPTION SYSTEM (Quantachrome Corporation社製)で行った。水銀圧入法装置:MERCURY PRESSUER POROSIMETER MOD220 (Carlo·Erba社製)で行った。

なお、実施例1と同様に前処理して測定試料とした。

また、V/Vmaxは全細孔体積中の、最大ピークを示す細孔直径の±40%の合計細孔体積が占める割合であり、最大ピークを示す細孔直径の±40%の合計細孔体積/全細孔体積×100で求められる。また全細孔体積は0.3 nm以上500 nm以下の細孔直径を持つ細孔の体積の総和とした。

[0202]

<実施例5>

中空円柱状の有機ポリマー多孔体(GE5)について、実施例1と同様にして 最大ピークの回折角度(°)をもとめた。その結果を表3に示す。

また、実施例4と同様にして、有機ポリマー多孔体(GE5)について、最大ピークを示す細孔直径と、V/Vmaxとを求めた。その結果を表3に示す。

[0203]

<実施例6>

ガラス製の容器にエタノール190部、次いで、シート状のミセル含有有機ポリマー(G3)3部を仕込み、25℃に保った。超音波(周波数:15kHz)を照射しながら25℃で12時間抽出を行った後、シートを取り出し、エタノール10部で3回洗浄後、25℃、1torrで2時間乾燥してシート状の有機ポリマー多孔体(GE6)を得た。

シート状の有機ポリマー多孔体(GE6)について、実施例1と同様にして最大ピークの回折角度(°)をもとめた。その結果を表3に示す。

また、実施例4と同様にして、有機ポリマー多孔体(GE6)について、最大 ピークを示す細孔直径と、V/Vmaxとを求めた。その結果を表3に示す。

[0204]

<実施例7>

シート状のミセル含有有機ポリマー(G1)を、窒素フローの出来る電気炉中におき、空気をあらかじめ10L/minの速度で流しておき、30分かけて250℃まで昇温し、6時間エージングを行った。その後、窒素を10L/minの速度で流し、250℃で30分保持した。650℃まで1時間かけて昇温しこの温度で3時間焼成した。さらに、1時間かけて800℃まで昇温し5時間焼成を行い、シート状の多孔炭素材料(MCG7)を得た。形状はシート状を保持していた。

シート状の多孔炭素材料 (MCG7) について、実施例1と同様にして最大ピークの回折角度(°) をもとめた。その結果を表4に示す。

また、実施例4と同様にして、多孔炭素材料(MCG7)について、最大ピークを示す細孔直径と、V/Vmaxとを求めた。その結果を表4に示す。

[0205]

<実施例8>

中空円柱状のミセル含有有機ポリマー(G2)を、窒素フローの出来る電気炉中におき、空気をあらかじめ10L/minの速度で流しておき、30分かけて<math>250℃まで昇温し、6時間エージングを行った。その後、窒素を10L/minの速度で流し、250℃で30分保持した。650℃まで1時間かけて昇温しこの温度で3時間焼成した。さらに、1時間かけて800℃まで昇温し5時間焼

成を行い、中空円柱状の多孔炭素材料(MCG8)を得た。形状は中空円柱状を 保持していた。

中空円柱状の多孔炭素材料(MCG8)について、実施例1と同様にして最大 ピークの回折角度(°)をもとめた。その結果を表4に示す。

また、実施例4と同様にして、多孔炭素材料(MCG8)について、最大ピークを示す細孔直径と、V/Vmaxとを求めた。その結果を表4に示す。

[0206]

<実施例9>

シート状の有機ポリマー多孔体(GE6)を、窒素フローの出来る電気炉中におき、空気をあらかじめ10L/minの速度で流しておき、30分かけて250℃まで昇温し、6時間エージングを行った。その後、窒素を10L/minの速度で流し、250℃で30分保持した。650℃まで1時間かけて昇温しこの温度で3時間焼成した。さらに、1時間かけて800℃まで昇温し5時間焼成を行い、シート状の多孔炭素材料(MCG9)を得た。形状はシート状を保持していた。

シート状の多孔炭素材料 (MCG9) について、実施例1と同様にして最大ピークの回折角度(°) をもとめた。その結果を表4に示す。

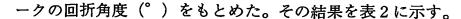
また、実施例4と同様にして、多孔炭素材料(MCG9)について、最大ピークを示す細孔直径と、V/Vmaxとを求めた。その結果を表4に示す。

[0207]

<比較例1>

ステンレス製オートクレーブに、フェノール10部、36%ホルマリン16部、10%水酸化ナトリウム1.5部を仕込み、均一になるまで撹拌した。オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、常圧密閉下75℃で3時間撹拌した。85%乳酸1.8部及びグリセリン1.5部を加え均一になるまで撹拌した。その後、水及び未反応モノマーを減圧下で除去した。得られた粘性の樹脂を型にいれてシート($4 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 、厚さ1 mm)状に成形した後、70 Cで120時間硬化させて、シート状のフェノール樹脂(G10)を得た。

シート状のフェノール樹脂(G10)について、実施例1と同様にして最大ピ



[0208]

<比較例2>

シート状のフェノール樹脂(G10)を、窒素フローの出来る電気炉中におき、空気をあらかじめ10L/minの速度で流しておく。ついで、30分かけて250 \mathbb{C} まで昇温し、6 時間エージングを行った。その後、窒素を10L/min の速度で流し、250 \mathbb{C} で 30 \mathbb{C} 保持した。650 \mathbb{C} まで 1 時間かけて昇温しこの温度で 3 時間焼成した。さらに、1 時間かけて 800 \mathbb{C} まで昇温し 5 時間焼成を行った。最後に水蒸気賦活して細孔を形成させて炭素材料(MCG11)を得た。形状は、シートの一部が崩れ落ちていた。

炭素材料(MCG11)について、実施例1と同様にして最大ピークの回折角度($^{\circ}$)をもとめた。その結果を表4に示す。

また、実施例4と同様にして、炭素材料(MCG11)について、最大ピークを示す細孔直径と、V/Vmaxとを求めた。その結果を表4に示す。

[0209]

【表2】

	X線回折より求められるd (nm)		
実施例1	1.5		
実施例 2	13.3		
実施例3	42.4		
比較例1	ピーク無し		

[0210]

実施例1~3のミセル含有有機ポリマーは、回折角度が存在し、比較例1のポリマーでは回折が起こらない。すなわち、本発明のミセル含有有機ポリマーは、ポリマーマトリックス中に均一粒径及び均一形状のミセルが規則的に配列されている。

[0211]

【表3】

	使用原料	1	最大ピークを示す 細孔直径(nm)	V / V m a x (%)
実施例4	G 1	1.4	1.0	8 7
実施例 5	G 2	10.3	8.9	8 7
実施例 6	G 3	38.5	30.5	8 3

[0212]

実施例4~6の有機ポリマー多孔体は、均一細孔直径及び均一形状の細孔が規則的に配列されている。

[0213]

【表4】

	使用原料	X線回折より求め られるd (nm)	最大ピークを示す 細孔直径(nm)	V/Vmax (%)
実施例7	G 1	1.3	0.8	. 86
実施例8	G 2	10.1	8.0	8 3
実施例 9	GE 6	33.8	27.1	7 5
比較例2	G 1 0	ピーク無し	2. 1	4 5

[0214]

実施例7~9では、焼成炭素化の工程を経ても形状を保持した。

また、実施例7~9の多孔炭素材料は回折角度が存在するので、細孔直径及び 細孔の形状が均一であることがわかる。

一方、比較例 2 の炭素材料では、細孔直径が比較的均一であるけれど、回折が起こっていないので、細孔の形状が均一でないことがわかる。

すなわち、本発明の多孔炭素材料は、均一細孔直径及び均一形状の細孔が規則的 に配列されている。

[0215]

【発明の効果】

本発明のミセル含有有機ポリマーは有機材料であるため容易に加工でき、フィルム特性にも優れる。これを用いて製造される有機ポリマー多孔体及び炭素多孔材料は、ミセル含有有機ポリマー製造時の形状をそのまま保持できるため、塊状、繊維状、シート又はフィルム等の様々な形状に形成できる。すなわち、本発明

のミセル含有有機ポリマーは、均一粒子径及び均一形状のミセルが規則的に配列 しており、この形状をそのまま保持することができる。従って、有機ポリマー多 孔体及び炭素多孔材料は、均一細孔直径及び均一形状の細孔が規則的に配列され ることになる。そして、このような均一性・規則性から、本発明のミセル含有有 機ポリマー、有機ポリマー多孔体及び多孔炭素材料は、電気絶縁性、断熱性、分 離能及び吸着能等の優れた性能を発揮すると考えられる。

さらに、本発明の有機ポリマー多孔体及び多孔炭素材料は、危険なフッ化水素酸を使用する必要もないため、有機ポリマー多孔体及び炭素多孔材料を極めて安全かつ簡便に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ミセル若しくは細孔と有機ポリマーとが、又は細孔と炭素とが、空間群「2-d hexagonal <math>p6mm」を形成している様子を模式的に表した斜視断面図である。

[図2]

ミセル若しくは細孔と有機ポリマーとが、又は細孔と炭素とが、空間群「cubic Ia3d」を形成している様子を模式的に表した斜視透過図である。

【図3】

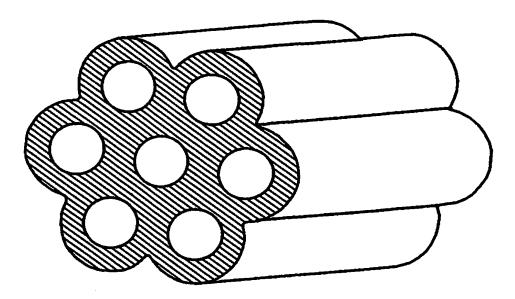
ミセル若しくは細孔と有機ポリマーとが、又は細孔と炭素とが、空間群「cubic Pm3n」を形成している様子を模式的に表した斜視断面図である。

【図4】

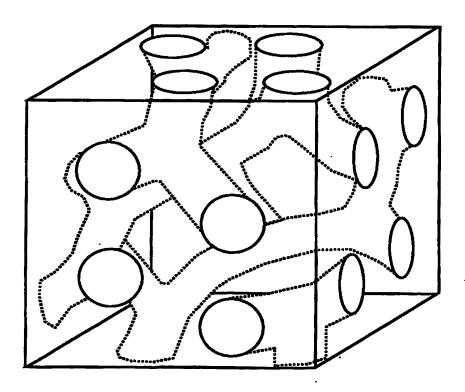
ミセル若しくは細孔と有機ポリマーとが、又は細孔と炭素とが、空間群「3ーd hexagonal P63/mmc」を形成している様子を模式的に表した斜視断面図である。

【書類名】 図面

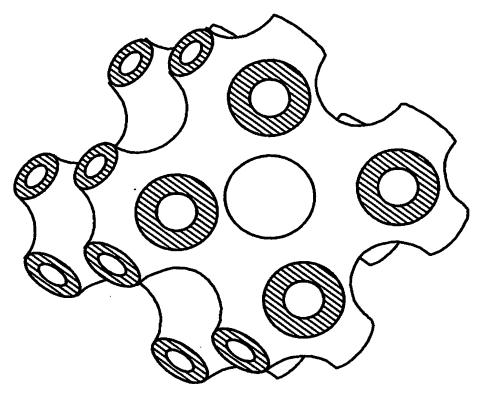
【図1】



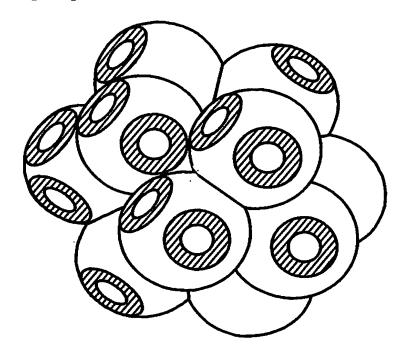
【図2】







【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】均一な細孔を有し、かつ成形性に優れた多孔体を提供すること、さらには塊状、繊維状、シート、又はフィルム等の様々な形態、かつ均一な細孔を有する多孔炭素材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 X線回折パターンにおいて、少なくとも一つのピークを有し、かつこのピークの回折角度(2θ)が次式(1)で表されることを特徴とするミセル含有有機ポリマーを用いる。

$$2 \theta = 2 \text{ s i n} - 1 \quad (\lambda / 2 \text{ d}) \tag{1}$$

λは特性 X線の K α 1の波長、 d は格子面間隔を表し、0.8~150 n m。 また、細孔直径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の±40%の範囲内 の直径に対応する細孔の合計細孔体積が、全細孔体積に基づいて50体積%以上 であることを特徴とする有機ポリマー多孔体又は多孔炭素材料を用いる。

【選択図】なし

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-161119

受付番号 50200797380

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成14年 6月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月 3日

次頁無

特願2002-161119

出願人履歴情報

識別番号

[000002288]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏 名

三洋化成工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月 7日

[変更理由]

名称変更 住所変更

住所

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏 名

三洋化成工業株式会社